

UB Braunschweig

84



2302-034-2

# Die Metallurgie.

Gewinnung und Verarbeitung  
der

Metalle und ihrer Legirungen, in praktischer und theoretischer,  
besonders chemischer Beziehung.

Von

**John Percy, M. D., F. R. S.,**

Professor der Metallurgie an der „*Gouvernement School of mines*“ zu London.

Übertragen und bearbeitet

von

**Dr. F. Knapp,**

Professor der technischen Chemie und Metallurgie am Polytechnicum zu Braunschweig.

Autorisirte deutsche Ausgabe unter directer Mitwirkung  
des englischen Verfassers.

Erster Band:

Die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen und  
den Schlacken, die Lehre von den Brennstoffen und den feuerfesten  
Materialien als Einleitung, und die Metallurgie des Kupfers, des  
Zinks und der Legirungen aus beiden.

Mit 180 in den Text eingedruckten Holzstichen.

gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erschienen ist: Erster Band. Preis 3 Thlr.

---

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

---

Die Zurückführung der Gewinnung der Metalle und der Hüttenprocesse auf ihre mechanische Grundlage ist verhältnissmässig viel weiter vorgeschritten, mehr durchgebildet und abgeschlossen, als die Zurückführung derselben auf die chemischen Gesetze.

Obwohl die wissenschaftliche Chemie bei ihrem jugendlichen Alter als Grundlage der rationellen Metallurgie ungleich später zum Angriff ihres vielumfassenden Materials gekommen, so hat sie doch die chemische Erkenntniss der hüttenmännischen Praxis in ihren schnellen Fortschritt mit hineingezogen. Dazu kommt, dass die von Jahr zu Jahr wachsende Anzahl der Vertreter und Erkennen der chemischen Wissenschaft das Interesse von theoretischer wie praktischer Seite auf eine niegekannte Höhe gefördert und gesteigert hat. Als Folge dieser doppelten Ursache hat sich alsbald — so fern man auch dem Abschluss noch stehen mag — in der wissenschaftlichen Metallurgie ein überreiches Material angesammelt, welches die Kräfte des Einzelnen, so wie es im Laufe der Zeit angehäuft vorliegt, vergeblich zu bewältigen suchte.

Es war daher längst an der Zeit das in den Zeitschriften, Monographien u. s. w. aufgehäufte Wissen zu sammeln und in einer systematischen Darstellung zur übersichtlichen Anschauung zu bringen und so einen Anschluss der neuen wissenschaftlichen Errungenschaft an unsere vorhandenen classischen Werke, zunächst der Metallurgie von Karsten, zu gewinnen. Diese Forderung hat unsere Literatur seit geraumer Zeit anerkannt. Schon Rammelsberg spricht in der Vorrede seines Lehrbuches (eines kurz gefassten Leitfadens der chemischen Metallurgie) den Wunsch aus, dass „eine vollständigere und mehr umfassende Behandlung des Gegenstandes“ bald ergänzend hinzutreten möchte, ein Wunsch, der in dem be-



gonnenen Erscheinen von Scheerer's Metallurgie seine Erfüllung gefunden hatte. In diesem ausgezeichneten Buche hatte sich der Letztere die Aufgabe gestellt, das allseitig angewachsene Material mit vorwiegender Rücksicht auf die chemischen Principien zu ordnen und einzureihen. Leider sind der Fortsetzung des trefflichen Werkes allzufrüh äussere Hindernisse durch die veränderte Stellung des Verfassers in den Weg getreten.

Inzwischen ist zwar das Feld nicht unbearbeitet geblieben, vielmehr haben die tüchtigsten Fachmänner — worunter wir vorzugsweise Kerl und Plattner hervorheben — unsere Literatur mit anerkannt gediegenen Werken bereichert, aber in einer von der Scheerer'schen sehr abweichenden Behandlung. Eine dem Scheerer'schen Buche entsprechende zum Stellvertreter desselben geeignete Arbeit hat aber bis jetzt vergebens auf sich warten lassen. Erst nach einem Zwischenraume von 14 Jahren ist jenseits des Kanals ein Werk von dem ersten Metallurgen Englands:

„Metallurgy. The art of extracting Metals from their ores, and adapting them to various purposes of manufacture. By John Percy, M. D., F. R. S., lecturer on metallurgy at the government school of mines“,

erschienen, welches in jeder Beziehung berufen sein dürfte, die Lücke würdig auszufüllen. Bei den ausgebreiteten Kenntnissen des Verfassers, bei seiner Stellung als Lehrer an der Bergschule in London, bei den zahlreichen Verbindungen mit der metallurgischen Praxis durch seine Schüler, vorzugsweise aber bei dem gründlichen Studium, welches dieser hervorragende Gelehrte und Kenner der Praxis auch unserer vaterländischen Literatur zugewendet hat, — fügt sich sein Werk der bestehenden Lücke in der letzteren so natürlich und organisch ein, dass eine Bearbeitung wie wir sie dem deutschen Publikum bieten, den Werth eines deutschen Originalwerkes ersetzt. Auch Percy, wie seine deutschen Vorgänger, strebt nach dem Ziele, die Früchte des chemischen Studiums des Hüttenwesens dem Theoretiker wie Praktiker, dem Meister wie dem Jünger zugänglich und übersichtlich zu machen.

Nach dem umfassenderen und mehr sachgemässen Begriff der Metallurgie, wie ihn der Verfasser den deutschen Autoren gegenüber aufstellt, erfährt der traditionelle Lehrbegriff durch die Legirungen der Metalle eine wesentliche Erweiterung. Sie werden in der Weise abgehandelt, dass jeder betreffenden Legirung die zusammensetzenden Metalle stets vorausgehen. —

Der erste jetzt vorliegende Band behandelt in dem angeführten Sinne die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen und den Schlacken, dann die Lehre von den Brennstoffen und den feuerfesten Materialien als Einleitung, endlich die Metallurgie des Kupfers, des Zinks und der Legirungen aus beiden.

Der zweite Band wird die Metallurgie des Eisens mit seinem reichhaltigen bis in die neusten Entwicklungen dargestellten Stoff umfassen.

Die deutsche Bearbeitung erfreut sich der directen Unterstützung des Verfassers und für die Fälle, wo der speciell deutsche Gesichtspunkt Zusätze eines in der Praxis stehenden Gelehrten erheischt, — der Mitwirkung des Herrn Professor Fritzsche von der Bergakademie in Freiberg. — Man hat sich bei dieser Bearbeitung übrigens so treu als möglich dem Original angeschlossen; nur da wo locale Gründe überwogen, hat man Auslassungen, Zusätze oder Veränderungen eintreten lassen. Stets war man bemüht nachzutragen, was inzwischen neu hinzugekommen.

So glauben wir hoffen zu dürfen, dass die Fachgenossen unseres Vaterlandes der vorliegenden Arbeit ihre volle Anerkennung nicht versagen werden.

**Dr. Knapp.**

DIE  
METALLURGIE.

---

2502-039

# DIE METALLURGIE.

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG

DER

METALLE UND IHRER LEGIRUNGEN, IN PRAKTISCHER  
UND THEORETISCHER, BESONDERS  
CHEMISCHER BEZIEHUNG.

VON

JOHN PERCY, M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der „Government School of mines“ zu London.

ÜBERTRAGEN UND BEARBEITET

VON

DR. F. KNAPP,

Professor der technischen Chemie und Metallurgie am Polytechnicum zu Braunschweig.

---

AUTORISIRTE DEUTSCHE AUSGABE UNTER DIRECTER  
MITWIRKUNG DES ENGLISCHEN VERFASSERS.

---

ERSTER BAND.

Die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen  
und den Schlacken, die Lehre von den Brennstoffen und den  
feuerfesten Materialien als Einleitung, und die Metallurgie des  
Kupfers, des Zinks und der Legirungen aus beiden.

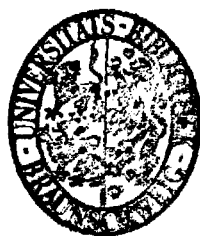
MIT 180 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

---

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 3.



FRIEDR. VIEWEG & SOHN  
BRAUNSCHWEIG

## V o r w o r t.

---

Bei der deutschen Bearbeitung des Percy'schen Werkes über Metallurgie, von welchem hiermit der erste Band dem Publikum übergeben wird, hat man sich angelegen sein lassen, denjenigen Theil des Textes, welcher dem Buche seinen höheren Werth für den deutschen Leserkreis giebt, in allen wesentlichen Punkten möglichst unverkürzt wieder zu geben. Es ist dies die aus der umfassendsten Anschauung und gründlichsten Kenntniss geschöpfte Darstellung des britischen Hüttenwesens, in Verbindung mit der experimentellen Kritik der verschiedenen ihm zu Grunde liegenden Prozesse. Im Uebrigen war es unerlässlich, manches ganz zu unterdrücken; so verschiedene statistische und historische Nachrichten über die Kupferhütten in Wales und dahingehörige Calculationen, Auslassungen des Verfassers über Patentgesetzgebung in England etc. Nicht minder bedurfte vieles bedeutender Abkürzung, so der Abschnitt über Schiffbeschlag, Kupfergewinnung in Indien, Probiren des Kupfers in Wales etc. In noch anderen Fällen sind Zusätze nöthig gewesen. Sie enthalten theils diejenigen Verbesserungen und Erfindungen, welche seit dem Erscheinen des Originals hinzugekommen sind (insbesondere Methoden der Gewinnung und Probirens des Kupfers auf nassem Wege),

theils Industriezweige, die als specifisch deutsche dem Verfasser fern gerückt waren (deutsche Torfwirthschaft, Graphittiegel-fabrikation u. a. m.).

Sobald der zweite Band des englischen Originals erschienen sein wird, folgt der zweite Band der Bearbeitung unverzüglich.

Braunschweig, im September 1863.

Dr. K n a p p.

---



# Inhaltsverzeichnis

zum ersten Bande.

	Seite
Einleitung.	
Begriff der Metallurgie . . . . .	1
Begriff von „Metall“ . . . . .	—
<b>Physikalische Eigenschaften der Metalle . . . . .</b>	<b>2</b>
Aggregatzustand . . . . .	—
Verhalten in der Hitze . . . . .	—
Specifisches Gewicht . . . . .	4
Krystallisation . . . . .	—
Bruch . . . . .	5
Geschmeidigkeit . . . . .	6
Ziehbarkeit . . . . .	7
Festigkeit . . . . .	8
Zähigkeit . . . . .	9
Elasticität . . . . .	—
Weichheit . . . . .	—
Leitung der Wärme und Electricität . . . . .	10
Wärme-Capacität . . . . .	12
Ausdehnung . . . . .	—
Undurchsichtigkeit . . . . .	—
Glanz . . . . .	—
Farbe . . . . .	13
<b>Metallurgische Prozesse im Allgemeinen . . . . .</b>	<b>14</b>
Classification . . . . .	—
Reduction . . . . .	—
Schmelzen . . . . .	19
Rösten . . . . .	20
Destillation . . . . .	—
Sublimation . . . . .	21
Saigerung . . . . .	—
<b>Von den Schlacken . . . . .</b>	<b>—</b>
Constitution . . . . .	22

	Seite
Aeussere Beschaffenheit . . . . .	25
Krystallinische oder amorphe Schlacken . . . . .	—
Bläsige Structur . . . . .	27
Sprödigkeit und Zähigkeit . . . . .	—
Farbe . . . . .	28
Schmelzbarkeit . . . . .	30
Sefström's Versuche . . . . .	42
Nichtkieselerdehaltige Schlacken . . . . .	44
Flussspath . . . . .	46
Plattner's Versuche . . . . .	48
Sulphosilicate . . . . .	51
Die Brennstoffe, Begriff . . . . .	53
Heizkraft im Allgemeinen . . . . .	56
Nach Faber und Silbermann . . . . .	58
Berthier's Methode der Bestimmung . . . . .	60
Verbrennungstemperatur . . . . .	—
Heizkraft der Brennstoffe . . . . .	65
Holz . . . . .	66
Zusammensetzung . . . . .	67
Wassergehalt . . . . .	69
Specifisches Gewicht . . . . .	72
Aschengehalt . . . . .	—
Zusammensetzung der Asche . . . . .	73
Schnelligkeit des Wachsthum's . . . . .	74
Mass und Gewicht . . . . .	76
Torf, Bildung . . . . .	—
Specifisches Gewicht . . . . .	77
Zusammensetzung . . . . .	78
Gewinnung . . . . .	82
Kunsttorf . . . . .	84
Trocknen . . . . .	90
Fossile Kohlen, Begriff . . . . .	96
Bestandtheile . . . . .	99
Asche . . . . .	100
Braunkohle . . . . .	102
Zusammensetzung . . . . .	103
Asche . . . . .	108
Steinkohle . . . . .	—
Verhalten in der Hitze . . . . .	109
Faserkohle . . . . .	113
Anthracit . . . . .	—
Zusammensetzung der Kohlen am Swansea . . . . .	—
" der bituminösen Kohle Englands . . . . .	115
" der Sandkohlen Englands . . . . .	119
" der französischen und ungarischen . . . . .	121
" der Cannelkohlen . . . . .	122
" der Anthracite . . . . .	123
Gehalt an schweren Metallen . . . . .	124
Holzkohle, Eigenschaften . . . . .	125
Holzverkohlung in Meilern . . . . .	129
" in Haufen . . . . .	135
" in Gruben . . . . .	140
" in Oefen . . . . .	141

	Seite
Ausbringen . . . . .	144
Praktische Gesichtspunkte . . . . .	148
Theorie . . . . .	—
Kosten . . . . .	155
Torfverkohlung . . . . .	156
Verkokung der Steinkohle; Geschichte . . . . .	159
Kokes; Eigenschaften . . . . .	161
„    Zusammensetzung . . . . .	—
„    Wassergehalt . . . . .	162
Verkokung, Allgemeines . . . . .	—
Aufbereitung der Steinkohlen . . . . .	165
Verkokung in Meilern . . . . .	171
„    in Haufen . . . . .	173
„    in offenen Oefen . . . . .	—
„    in geschlossenen Oefen . . . . .	177
„    „    „    „    von Cox . . . . .	179
„    „    „    „    von Jones . . . . .	181
„    „    „    „    von Appolt . . . . .	185
Gase der Koköfen . . . . .	192
„    deren Benutzung . . . . .	194
„    zur Dampferzeugung . . . . .	196
Mineralische Holzkohle . . . . .	202
Verkokung der Sandkohle mit Pech . . . . .	203
Nutzbare Nebenproducte . . . . .	—
Kosten der Verkokung . . . . .	205
Gasförmige Brennstoffe . . . . .	—
<b>Feuerfeste Materialien.</b>	
Feuerfeste Thone . . . . .	211
Zusammensetzung . . . . .	212
Begriff der Feuerfestigkeit . . . . .	220
Proben auf Feuerfestigkeit . . . . .	221
Schmelztiegel . . . . .	224
Aus Thon . . . . .	—
Stourbridge-Tiegel . . . . .	226
Cornwall-Tiegel . . . . .	227
London-Tiegel . . . . .	—
Hessische Tiegel . . . . .	228
Französische Tiegel . . . . .	229
Belgische Tiegel . . . . .	230
Graphittiegel . . . . .	—
Specksteintiegel . . . . .	234
Schmelztiegelformen . . . . .	—
Kalktiegel . . . . .	237
Thonerdetiegel . . . . .	238
Formen zu Tiegeldeckeln . . . . .	—
Tiegelzangen . . . . .	—
Sefström'scher Ofen . . . . .	239
Deville's Gebläseofen . . . . .	240
Feuerfeste Steine . . . . .	241
Dinasteine . . . . .	243
Feuerfeste Sandsteine . . . . .	244
<b>Specielle Metallurgie.</b>	
<b>Das Kupfer</b> . . . . .	246
Physikalische Eigenschaften . . . . .	—

	Seite
Chemische Eigenschaften . . . . .	247
Kupferoxydul . . . . .	—
Kupferoxyd . . . . .	248
Kupferoxydul und Kieselerde . . . . .	—
Kupferoxyd und Kieselerde . . . . .	249
Kupferoxyde, Thonerde, Kieselerde und Borsäure . . . . .	—
Halbschwefelkupfer . . . . .	250
„ und andere Schwefelmetalle . . . . .	—
„ bei Luftzutritt geglüht . . . . .	251
„ und Oxyde des Kupfers . . . . .	253
Kupfer und Bleioxyd . . . . .	254
„ und schwefelsaures Blei . . . . .	255
„ und Eisenoxyd . . . . .	256
„ und Manganhyperoxyd . . . . .	—
Kupferoxyd und Blei . . . . .	—
Kupferoxydul und Bleioxyd . . . . .	—
Kupferoxyd und Bleioxyd . . . . .	257
„ und Schwefelblei . . . . .	—
Kupferoxydul mit Eisenoxyd und Kieselerde . . . . .	258
Halbschwefelkupfer und Wasserstoff . . . . .	—
„ und Wasserdampf . . . . .	—
Metallisches Kupfer und Wasserdampf . . . . .	259
Halbschwefelkupfer und Kohle . . . . .	260
„ „ Eisen . . . . .	—
„ „ Zink . . . . .	261
„ „ Blei . . . . .	—
„ „ Zinn . . . . .	—
„ „ Antimon . . . . .	262
„ „ Bleioxyd . . . . .	263
„ „ schwefelsaures Blei . . . . .	264
„ „ Salpeter . . . . .	—
Halbschwefelkupfer und Aetznatron . . . . .	—
„ „ kohlensaures Natron . . . . .	265
„ „ Aetzkalk und Baryt . . . . .	—
„ „ Cyankallium . . . . .	—
Kupfer und Kupferoxydul . . . . .	266
Zu junges Kupfer . . . . .	272
Kupfer und Stickstoff . . . . .	275
„ „ Phosphor . . . . .	—
„ „ Arsenik . . . . .	277
„ „ Silicium . . . . .	—
Specifisches Gewicht . . . . .	278
Leitungsfähigkeit für Elektrizität . . . . .	281
Geschichte der Kupferverhüttung . . . . .	283
Kupfererze . . . . .	284
Probiren der Kupfererze . . . . .	289
Altes Verfahren auf trockenem Wege . . . . .	—
Ofen und Geräte . . . . .	290
Flüsse und Reagentien . . . . .	292
Auswahl der Proben . . . . .	294
Deutsches Verfahren . . . . .	—
Verfahren in Cornwall . . . . .	296
Vorläufige Untersuchung . . . . .	—
Grundzüge . . . . .	297
Praktische Ausführung . . . . .	299
Einfluss fremder Stoffe . . . . .	304
Probiren auf nassem Wege . . . . .	305
Volumetrische Proben . . . . .	306

	Seite
Probe von Parkes mit Cyankalium . . . . .	306
Probe von E. O. Brown mit unterschwefligsaurem Natron . . . . .	310
Gewöhnliche Proben . . . . .	312
Die modifizierte schwedische . . . . .	—
Mit unterschwefligsaurem Natron . . . . .	—
Colorimetrische Probe . . . . .	313
Vergleich der trocknen Probe mit der auf nassem Wege . . . . .	314
Gewinnung des Kupfers . . . . .	319
Allgemeines . . . . .	—
I. Verhüttung in Schachtöfen . . . . .	320
Allgemeines . . . . .	—
In Indien . . . . .	322
In Japan . . . . .	325
In Schweden; zu Atvidaberg . . . . .	326
Ofen . . . . .	—
Röstung . . . . .	331
Schmelzprocess . . . . .	332
Garmachen . . . . .	336
Kosten . . . . .	340
In Fahlun . . . . .	343
In Mansfeld . . . . .	344
Die Schiefer . . . . .	—
Rösten . . . . .	346
Schmelzprocess, Roharbeit . . . . .	347
„      Spuren . . . . .	351
„      Schwarzkupferarbeit . . . . .	353
„      Gichtgase . . . . .	356
In Riehelsdorf; Erze, Röstung, Roharbeit . . . . .	357
Schwarzkupferarbeit . . . . .	361
Garmachen . . . . .	362
Am Ural; in den Perm'schen Hütten . . . . .	365
Zu Agordo, Kernrösten . . . . .	372
Erze . . . . .	373
Rösten . . . . .	374
Weitere Behandlung . . . . .	378
II. In Flammöfen . . . . .	379
In Wales; Erze . . . . .	—
Ofen . . . . .	380
Rösten . . . . .	388
Schmelzen . . . . .	389
Garmachen . . . . .	391
Abänderungen, 1ste . . . . .	392
„      2te . . . . .	393
„      3te . . . . .	394
Process zu „Best-selected“-Kupfer . . . . .	395
Wales'scher Process in Chili . . . . .	396
Theorie des Processes von Wales . . . . .	397
Gase vom Erzrösten . . . . .	401
Praktische Gesichtspunkte . . . . .	403
Kupfergehalt der verschiedenen Producte . . . . .	422
Abscheidung der fremden Metalle . . . . .	423
Verlust an Kupfer . . . . .	430
In Schweden auf den Kaafjord-Hütten . . . . .	432
Neuere Flammofenprocesse . . . . .	433
Napier's . . . . .	—
Rivot und Phillips . . . . .	437
Aus Kiesen der Schwefelsäurefabrikation . . . . .	438

	Seite
III. In Flamm- und Schachttöfen zugleich . . . . .	439
Vivian's Methode . . . . .	—
Neuere Mansfelder Methode . . . . .	—
IV. Auf nassem Wege . . . . .	443
1) Mit vorausgehender Röstung . . . . .	445
Zu Rio tinto . . . . .	—
Nach Bankart . . . . .	446
Zu Escalle bei Marseille . . . . .	448
Zu Foldal in Norwegen . . . . .	—
Fällen mit Eisenschwamm . . . . .	449
Zu Linz a. Rh. . . . .	450
Nach Bechi und Haupt . . . . .	451
Nach Cobley . . . . .	453
Nach Stromeyer . . . . .	—
Nach Richardson . . . . .	454
Sonstige Methoden auf nassem Wege . . . . .	—
2) Unmittelbares Ausziehen des Kupfers . . . . .	455
Zu Alderley Edge . . . . .	—
Nach Barnuel . . . . .	456
Cementkupfer . . . . .	457
Zusammensetzung des käuflichen Kupfers . . . . .	458
Kupfer als Schiffbeschlag . . . . .	462
Einfluss der physikalischen Eigenschaften . . . . .	—
Davy's Methode . . . . .	463
Einfluss der Oertlichkeit . . . . .	464
„ der chemischen Beschaffenheit des Kupfers . . . . .	—
Kupfer aus ausländischen Erzen . . . . .	466
Einfluss fremder Metalle . . . . .	469
Bronzen als Schiffbeschlag . . . . .	470
<b>Das Zink</b> . . . . .	474
Geschichte . . . . .	—
Physikalische Eigenschaften; Farbe; Krystallform . . . . .	483
Dehnbarkeit; Bruch . . . . .	484
Specifisches Gewicht; Absolute Festigkeit; Specifische Wärme	485
Ausdehnung . . . . .	486
Chemisches Verhalten; Atomgewicht . . . . .	—
Verhalten zu Säuren; zu Sauerstoff . . . . .	—
Zinkoxyd . . . . .	488
Einwirkung des Wassers auf Zink . . . . .	489
Zink und Bleioxyd . . . . .	—
Zink mit kohlen- und schwefelsauren Alkalien . . . . .	490
Zink und Kohlensäure . . . . .	—
Reduction des Zinks durch Kohle und Kohlensäure . . . . .	—
Reduction des Zinks durch Wasserstoff . . . . .	491
Schwefel und Zinkoxyd . . . . .	—
Eisen und Zinkoxyd . . . . .	—
Zinkoxyd und Kieselerde . . . . .	—
Kieselsaures Zink und Kohle . . . . .	492
Kieselsaures Zink mit Kohle und Kalk . . . . .	493
Zinkoxyd und Borsäure . . . . .	—
„ „ Thonerde . . . . .	494
„ „ Bleioxyd . . . . .	—
„ „ fixe kohlensaure Alkalien . . . . .	—
„ „ Cyankalium . . . . .	—



	Seite
Schwefelzink . . . . .	495
„ und andere Schwefelmetalle . . . . .	496
„ bei Luftzutritt erhitzt . . . . .	—
„ und Zinkoxyd . . . . .	497
„ und Kohlenstoff . . . . .	498
„ und andere Metalle . . . . .	—
„ und Kohlensäure . . . . .	499
„ und Kupferoxydul . . . . .	—
„ mit Bleioxyd . . . . .	500
„ und Manganüberoxyd . . . . .	—
„ und Alkalisalze . . . . .	—
„ und Kalk . . . . .	—
Zink und Kohlenstoff . . . . .	501
Zink und Phosphor . . . . .	—
Von den Zinkerzen . . . . .	502
Probiren der Zinkerze . . . . .	504
auf trockenem Wege . . . . .	—
auf nassem Wege . . . . .	505
mit Schwefelnatrium . . . . .	—
mit doppelt-chromsaurem Kali . . . . .	509
mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak . . . . .	510
Vergleichung der Probirmethoden . . . . .	511
Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen . . . . .	513
Allgemeines . . . . .	—
Die schlesische Methode, nach englischem Betrieb . . . . .	517
Retorten . . . . .	—
Oefen . . . . .	520
Destillation . . . . .	526
Umschmelzen des Zinks; Ausbeute . . . . .	528
Schlesische Methode in Deutschland . . . . .	529
Ausübung . . . . .	—
Gestehungskosten . . . . .	533
Die belgische Methode . . . . .	535
Röhren etc. . . . .	—
Ofen . . . . .	536
Rösten des Galmei . . . . .	539
Destillation . . . . .	540
Die englische Methode . . . . .	542
Rösten der Blande; Häfen etc. . . . .	—
Der Ofen . . . . .	545
Herstellung der Häfen . . . . .	548
Methode in Käruthen . . . . .	550
Praktischer Werth der verschiedenen Methoden der Zinkge- winnung . . . . .	552
Verbesserung in der Gewinnung des Zinks . . . . .	554
Der Zinkrauch . . . . .	555
Verarbeitung des Zinkrauchs im Montefiori-Ofen . . . . .	557
Einfluss fremder Stoffe auf das Zink . . . . .	558
Schwefel, Arsenik . . . . .	559
Zinn, Kupfer, Eisen . . . . .	560
Kadmium, Blei . . . . .	561

<b>Legirungen aus Kupfer und Zink. Im Allgemeinen . . . . .</b>	<b>Seite</b> <b>564</b>
Eigenschaften und Mischungsverhältniss . . . . .	566
Das Messing; aus Galmei; der Ofen . . . . .	571
Tiegel. Beschreibung des Messingbrennens . . . . .	573
Aus metallischem Zink . . . . .	575
Zusammensetzung . . . . .	576
Eigenschaften . . . . .	577
Beizen. Gelbbrennen . . . . .	578
Mattiren . . . . .	579
Das Muntzmetall . . . . .	580
Das Aichmetall . . . . .	582
Das Rothmetall . . . . .	—

---

## EINLEITUNG.

---

Unter Metallurgie versteht man die Abscheidung der Metalle aus ihren Erzen in einer für die weitere Verarbeitung geeigneten Form. Die Etymologie des Wortes „Metallurgie“ (*μέταλλον*, Erz, Metall, *ἔργον*, Werk oder Arbeit) geht eigentlich auf die gesammte Verarbeitung der Metalle zu Gegenständen des Bedürfnisses oder Luxus, aber der Sprachgebrauch fasst, wie man sieht, diesen Begriff enger.

Nach der Förderung der Erze aus der Erde durch den Bergmann ist in der Regel eine Reinigung derselben von fremden Theilen durch den mechanischen Process der Aufbereitung erforderlich, um sie für die metallurgische Bearbeitung geeignet zu machen.

Die Metallurgie als Wissenschaft ist die systematische Erkenntniss der der Praxis zu Grunde liegenden Principien; da aber sämtliche Erscheinungen der metallurgischen Processe ihrer Natur nach der Physik und Chemie angehören, und da bei jenen Processen eine Menge der verschiedenartigsten mechanischen Vorrichtungen zur Anwendung kommen, so kann folgerichtig die principielle Grundlage der metallurgischen Wissenschaft nirgends anders als in Physik, Chemie und Mechanik gesucht werden. Für die Jünger der metallurgischen Wissenschaft sind die erforderlichen Vorkenntnisse in jenen Zweigen der Naturwissenschaft die unerlässliche Voraussetzung eines guten Erfolgs. Bei dem schwankenden Gebrauch des Wortes „Wissenschaft“ der Anwendung in den Gewerben gegenüber dürfte es nicht überflüssig sein, in eine nähere Begriffsbestimmung einzugehen. Wenn ein Kupfererz, welches im Wesentlichen aus Kupfer, Eisen, Schwefel und Kieselerde besteht, einer Reihe von Processen unterworfen wird, wie z. B. Erhitzen bei Luftzutritt unter gewissen Bedingungen, Schmelzen u. s. w., so wird Kupfer in metallischem Zustande ausgeschieden.

Diese Prozesse zusammengekommen begreift man unter dem Kunstausdruck „Verhütten“ oder Verschmelzen der Kupfererze. Im Verlauf dieser Verhüttung greifen verschiedene chemische Vorgänge Platz: Der Schwefel entweicht, verbunden mit dem Luftsauerstoff, als schweflige Säure; in ähnlicher Weise verwandelt sich das Eisen in Oxyd und tritt mit der Kieselerde zu einer schmelzbaren Verbindung, der Schlacke, zusammen. Es treten demnach eine Reihe von Thatsachen auf, deren Untersuchung vor das Forum der Chemie zu verweisen ist. Die systematische Darstellung dieser Thatsachen macht die wissenschaftliche Erkenntniss der Kupferverhüttung aus; eine Erkenntniss, welche ihrerseits wieder das Bekanntsein mit dem gegenseitigen Verhalten von Kupfer, Eisen, Schwefel, Sauerstoff und Kieselerde in chemischer Beziehung voraussetzt. Jene Thatsachen sind natürlich nicht die einzigen, welche bei der Kupferverhüttung in Frage kommen, allein sie genügen zur Erläuterung. Wer ohne Kenntniss dieser Thatsachen die Operationen der Kupferverhüttung leitet, hat eine lediglich empirische, im Gegensatz zur wissenschaftlichen Kenntniss.

Die Geschichte der Metallurgie geht in die frühesten Zeiten des Alterthums zurück, und wie le Play sehr richtig bemerkt, die meisten der der Metallurgie zu Grunde liegenden Erscheinungen wurden lange vor der Existenz der Naturwissenschaften entdeckt und praktisch ausgebeutet<sup>1)</sup>. Der technische Ausdruck „Metall“ ist wie der Ausdruck „Säure“ mehr conventionell als wissenschaftlich. Bevor die Wissenschaft ihre jetzige Stufe erreicht hatte, bildeten die Metalle eine scharf umschriebene Classe von Elementen. Die als eigentlich charakteristisch betrachteten Eigenschaften bezogen sich auf das physikalische, nicht auf das chemische Verhalten. So waren z. B. ein gewisser eigenthümlicher Glanz und ein hohes eigenthümliches Gewicht als wesentliche Kennzeichen betrachtet. Allein man hat später Metalle kennen gelernt, welche sogar leichter als Wasser sind, und nicht metallische Elemente kennen gelernt, welche lebhaften Metallglanz besitzen; Natrium und Lithium gehören zu jenen, sowie Kohlenstoff als Graphit und eine Art krystallisirtes Silicium zu diesen. Bei weitem die grösste Zahl der jetzt bekannten chemischen Elemente sind Metalle.

### Von den physikalischen Eigenschaften der Metalle.

**Aggregatzustand.** Sämmtliche Metalle mit Ausnahme des Quecksilbers sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

**Verhalten in der Hitze.** Nach ihrer Schmelzbarkeit lassen sich die Metalle praktisch sehr bequem in folgende Classen bringen<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Description des procédés métallurgiques employés dans le pays de Galles pour la fabrication du cuivre. Paris 1848. — — <sup>2)</sup> Hopkins von Cambridge weist nach, dass gewisse Metalle und andere Körper unter hohem Druck einen hohen Schmelzpunkt annehmen. British Assoc. 1854.

- a. Schmelzbar unterhalb der Rothglühhitze: Zinn, Blei, etc.
- b. Schmelzbar bei Temperaturen jenseits der Rothglühhitze, welche jedoch praktisch noch leicht zu erzielen sind: Kupfer, Gold.
- c. Nur bei den höchsten, in unseren Ofeneinrichtungen erreichbaren Temperaturen schmelzbar: Nickel, Mangan etc.
- d. Bei den Hitzgraden unserer gewöhnlichen Ofen-Einrichtungen nicht mehr schmelzbar: Platin, Iridium etc.

Unglücklicherweise besitzen wir kein Instrument zur raschen und scharfen Bestimmung hoher Hitzgrade. Die Unterscheidungen des gewöhnlichen Sprachgebrauchs, wie „Rothglühhitze, Weissglühhitze“ u. s. f. sind theils subjectiven Täuschungen unterworfen, theils von der umgebenden Beleuchtung bedingt und deswegen ein äusserst unsicherer Anhaltspunkt.

Pouillet<sup>1)</sup> hat sich zur genauen Bestimmung hoher Hitzgrade eines Luftthermometers mit einer Platinkugel bedient und damit folgende Resultate erhalten; darnach entspricht die

Beginnende Rothglühhitze . . . . .	525°C.
Dunkelrothglühhitze . . . . .	700 „
Beginnende Kirschrothglühhitze . . . . .	800 „
Kirschrothglühhitze . . . . .	900 „
Hellkirschrothglühhitze . . . . .	1000 „
Dunkelorange glühhitze . . . . .	1100 „
Hellorange glühhitze . . . . .	1200 „
Weissglühhitze . . . . .	1300 „
Volle Weissglühhitze . . . . .	1400 „
Blendende Weissglühhitze . . . . .	1500 bis 1600°C.

Die Metalle sind entweder feuerbeständig oder flüchtig. Zu den feuerbeständigen gehören: Gold, Kupfer, Nickel etc. Zu denen, welche sich im Feuer verflüchtigen und zwar nach vorausgegangener Schmelzung: Kadmium, Zink etc.; ohne vorausgegangene Schmelzung, also im festen Zustand: Arsenik. Man darf dabei nicht unbeachtet lassen, dass der Ausdruck „feuerbeständig“ lediglich relativ zu nehmen ist. Ein Metall, welches unter der gewöhnlichen Praxis als feuerbeständig gilt, kann sich dem ungeachtet in dem Brennpunkt von Linsen und Brennsiegeln, durch den elektrischen Strom, oder im Knallgas-Gebläse verflüchtigen. Despretz<sup>2)</sup> hat interessante Versuche über die Erzeugung von hohen Hitzgraden durch Zusammenwirken einer starken galvanischen Batterie, des Knallgasgebläses und der Sonnenhitze bekannt gemacht. Unter der aus dieser dreifachen Quelle vereinigten Hitze verflüchtigt sich Magnesia sogleich zu einem weissen Dampf und schmilzt der Anthrazit. Die Wirkung einer blossen aber sehr starken Bunsen'schen Batterie allein reichte hin, Kohle zu schmelzen und in einen Dampf zu verflüchtigen, der sich zu einem schwarzen, krystallinischen Pulver verdichtete; Silicium, Bor, Titan

<sup>1)</sup> Comptes rendus 1836, T. III., p. 782. — — <sup>2)</sup> Comptes rendus T. XXVIII., p. 755; T. XXIX., pp. 48, 545. 709. —

und Wolfram wurden geschmolzen; es bedurfte nur weniger Minuten, um 250 Gramme Platin in Fluss zu bringen. Deville und Depray<sup>1)</sup> ist es neuerdings gelungen, bis zu 25 Kilogr. Platin auf einmal mit Leuchtgas und Sauerstoff zu schmelzen. Eisen nimmt, ehe es schmilzt, durch einen langen Temperaturzwischenraum hindurch einen Zustand von Weichheit an, in welchem zwei Stücke dieses Metalls leicht durch Druck vereinigt, oder, wie man sagt, geschweisst werden können. Bei der Schweissung ist das Metall niemals in eigentlich geschmolzenem Zustand.

**Eigenthümliches Gewicht.** Das eigenthümliche Gewicht der Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur liegt zwischen den äussersten Grenzen 0,6 (des Lithiums nach Bunsen) und 21,5 (des geschmolzenen Platins nach Deville<sup>2)</sup>). Es ist je nach der vorausgegangenen Behandlung der Metalle und dem davon abhängigen Molekularzustande in gewissen Grenzen wechselnd. Das specifische Gewicht der Metalle nach dem Schmelzen verändert sich durch Hämmern, Walzen und Prägen<sup>3)</sup>. Nach Marchand macht jedoch das Wismuth eine Ausnahme von dieser Regel, insofern es unter einem starken Druck an eigenthümlichem Gewicht verliere. Dr. Tyndall hat diese Beobachtung bei einem Versuch mit der hydraulischen Presse übrigens nicht bestätigt gefunden. Wenn von einer Vergleichbarkeit von Angaben des eigenthümlichen Gewichts die Rede sein soll, so setzt dies eben so wie die Angaben von Temperaturen auch die Angaben der Behandlung voraus, aus welcher das Metall in dem untersuchten Zustande hervorgegangen.

**Krystallisation.** Spröde Metalle geben in der Regel ein deutlich krystallinisches Gefüge zu erkennen. So vorzüglich Zink, Antimon und Wismuth, deren Bruch aus blossen Krystallflächen besteht. Auch weiche Metalle, wie Blei und Zinn lassen sich ohne Schwierigkeit zum Krystallisiren bringen. Die Bedingungen, unter denen Metalle im Allgemeinen Krystallform annehmen, sind:

- a. Uebergang aus dem geschmolzenen, flüssigen Zustand in den festen.
- b. Uebergang aus dem dampfförmigen Zustand in den festen.
- c. Elektrolyse.

Erstarren nach der Schmelzung. Wie sich erwarten lässt, wirkt die Langsamkeit der Abkühlung in hohem Grade begünstigend auf die Krystallbildung; so ist der krystallinische Bruch des Zinks bei weitem entwickelter, wenn es langsam, als wenn es schnell erstarrt. Auch das graue Gusseisen ist ein sehr schlagendes Beispiel für diese Erfahrung. Wenn dieses Metall aus dem Ofen auf eine kalte eiserne Unterlage fliesst, und wenn es das andere Mal unter glühenden Schlacken allmählig erkal-

---

<sup>1)</sup> Comptes rendus T. L, p. 1088, Juin 1860. — — <sup>2)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. 1859, [3] T. LVI, p. 420. — — <sup>3)</sup> Siehe die Angaben über das specifische Gewicht des Kupfers weiter unten.



tet, so ist in beiden Fällen der Bruch in so hohem Grade verschieden, dass es schwer fällt, sie als einem und demselben Guss angehörig zu betrachten. — Wenn es sich ausdrücklich darum handelt, ein Metall in einem ausgezeichnet krystallinischen Zustand zu gewinnen, so pflegt man eine grössere Quantität in einem Tiegel zu schmelzen und abkühlen zu lassen bis sich eine Kruste gebildet hat, worauf man mittelst Einstossen derselben den noch flüssigen Inhalt rasch ausgiesst. Bei einiger Gewandtheit erhält man auf diese Weise leicht ausgezeichnete Krystalle von Wismuth. Eben so besitzt der Verfasser ausgezeichnet krystallisirtes Kupfer, Messing und Roheisen von ähnlicher aber zufälliger Entstehung. Wenn man geschmolzenes Blei, indem man es zuweilen aufrührt, erkalten lässt, so tritt nach und nach ein Zeitpunkt ein, wo es in Folge der Bildung einer grossen Menge sehr kleiner Krystalle halbflüssig erscheint. Diese Krystalle sind specifisch schwerer als das flüssige Metall und besitzen demnach eine Neigung sich am Boden abzulagern, so dass sie mit einem eisernen Seihlöfchel ausgeschöpft werden können. Dies geschieht im grössten Maassstab bei dem weiter unter zu beschreibenden Process der Bleientsilberung nach Pattinson. Hätte man das Blei ohne Umrühren erstarren lassen, so hätten sich diese Krystalle zwar nicht weniger gebildet, aber in einer für das Auge nicht unterscheidbaren Weise. Auch Zinn verhält sich unter gleichen Umständen ähnlich. — Wenn langsame Abkühlung die Krystallisation befördert, so ist der Schluss nahe gelegt, dass rasche Abkühlung das Gegentheil, d. h. einen Molekularzustand hervorbringt, welcher dem glasigen Zustand anderer Körper analog ist.

Durch Sublimation. Arsenik setzt sich nach seiner Verflüchtigung durch Abkühlung des Dampfs in krystallinischen Krusten ab. Auch Zink wird auf diese Weise in deutlichen Krystallen erhalten.

Durch Elektrolyse. Werden Metalle aus der Auflösung eines ihrer Salze durch den galvanischen Strom abgeschieden, so treten sie in der Regel in mehr oder weniger deutlichen Krystallen auf, welche um so schärfer ausgebildet sind, je schwächer die Intensität des Stroms. Umgekehrt setzen sich die Metalle unter dem Einfluss sehr intensiver Ströme als amorpher Niederschlag ab. Stets geschieht die Abscheidung der Metalle an demjenigen Pol, an welchem sich bei der Elektrolyse des Wassers der Wasserstoff entwickelt.

**Der Bruch.** Wenn in dem Folgenden von Bruchverhältnissen die Rede ist, so ist, wo nicht ausdrücklich das Gegentheil bemerkt wird, der Bruch stets so vorausgesetzt, wie er sich bei gewöhnlicher Temperatur ausbildet. Der krystallinische Bruch stellt sich charakteristisch dar bei Zink, Antimon, Wismuth und derjenigen Art Roheisen, welche wegen ihrer grossen spiegelnden Krystallflächen „Spiegeleisen“ genannt wird. Von dem körnigen Bruch, welcher als grob- und feinkörnig unterschieden wird, ist das graue Gusseisen ein anschauliches Beispiel. Eben so für den faserigen Bruch das Schmiedeeisen. Wenn man nämlich einen Eisenstab

durch Hin- und Herbiegen, bei dickeren Kalibern nach vorhergegangenem Anschroten mit dem Meissel, bricht, so zeigt der Bruch ein faseriges Ansehen. Man pflegt auf das mehr oder weniger deutliche Hervortreten der Fasern des Bruchs bedeutendes Gewicht zu legen und daraus auf die Qualität Schlüsse zu ziehen.

Der feinfaserige oder seidenartige Bruch zeigt sich bei dem hartgewalzten Kupfer. Wenn ein dünneres Stück dieses Metalls in ähnlicher Weise durch Hin- und Herbiegen zum Bruch gebracht wird, so zeigt die Bruchfläche ein feinfaseriges Gefüge mit Seidenglanz. In diesem Fall ist der Seidenglanz wahrscheinlich erst in Folge des Hin- und Herbiegens erzeugt, denn wenn eine starke Barre von hartem Kupfer in der Weise gebrochen wird, dass man sie in der Mitte einschrotet, auf beiden Enden auflegt, den Einschnitt nach unten, und mit dem Schmiedehammer auseinander schlägt, so erscheint die Bruchfläche nicht faserig, sondern körnig. Anders verhält es sich mit dem Schmiedeeisen, bei welchem sich nachweisen lässt, dass die faserige Structur präexistirt und mithin der faserige Bruch höchstens theilweise von dem Hin- und Herbiegen entstanden sein kann. Wenn man nämlich Stabeisen längere Zeit der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren aussetzt, so wird seine Structur aufgeschlossen, und es gleicht dann das Ansehen einem Bündel paralleler Fasern. Wenn man aber die Säure auf geschmolzenes Stabeisen einwirken lässt, so kommt stets ein krystallinisches, nie ein faseriges Gefüge zum Vorschein. — Manche weiche Metalle besitzen die Eigenthümlichkeit, auf einen gewissen Grad erhitzt, unter dem Schlag eines Hammers oder durch Fall von hinreichender Höhe auf den Boden, in säulenförmige Stücke zu zerfallen. Das Körnerzinn des Handels ist auf diese Weise gewonnen. Einige wenige durch grosse Sprödigkeit ausgezeichnete Legirungen besitzen einen entschiedenen muscheligen, dem Glas ähnlichen Bruch. Eine Legirung z. B. von 2 Theilen Zink und 1 Theil Kupfer giebt diesen Bruch in ausgezeichneter Weise wieder.

**Geschmeidigkeit** nennt man die Eigenschaft der Metalle, durch Druck oder Schlag (Hämmern, Walzen) Formveränderungen zu erleiden, ohne dabei zu brechen oder zu reissen, — im Gegensatz zur Sprödigkeit, welche in der Neigung besteht, mehr oder weniger leicht unter plötzlichem oder allmähigem Druck zu brechen. Gold und Kupfer gehören zu den hämmerbaren, Antimon und Wismuth zu den spröden Metallen. Einen grossen Einfluss auf die Dehnbarkeit übt die Temperatur; so ist z. B. Kupfer in der Kälte und unterhalb gewisser Hitzgrade völlig hämmerbar, während es jenseits dieser Grenze in dem Grade spröde wird, dass es sich ohne Schwierigkeit pulvern lässt. Zink ist nur bei der Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$ . dehnbar, während Eisen diese Eigenschaft bis zu seinem Schmelzpunkt beibehält. — Ebenso wie die Temperatur übt auch der Molekularzustand einen Einfluss. So verlieren gewisse Metalle ihre Dehnbarkeit durch Hämmern und Walzen und nehmen sie lediglich durch Erhitzen auf einen gewissen

Temperaturgrad wieder an. Diese Methode, hart gewordene Metalle durch Anwendung von Hitze wieder dehnbar zu machen, ist in den Künsten, wo sie unter dem Namen des „Nachlassens“ bekannt ist, überall verbreitet. Bei dem Walzen der Metalle — d. h. bei der Ausdehnung der Metalle durch den Druck von parallelen sich um ihre Axe drehenden Walzen — ist es durchaus erforderlich, von Zeit zu Zeit nachzuglühen, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass die Arbeit durch Kantenrisse und Bruch unbrauchbar wird. Bei gewissen Metallen, z. B. bei Kupfer, ist es gänzlich unwesentlich, ob sie nach dem Anlassen allmählig oder rasch abkühlen, während bei anderen darauf sehr viel Gewicht liegt. Eine gewisse Legirung von Zinn und Kupfer z. B. gewinnt erst ihre Dehnbarkeit durch plötzliches, Stahl durch sehr allmähliges Abkühlen. Auch die krystallinische Structur ist nicht ohne Einfluss auf die Dehnbarkeit, wenn z. B. die krystallinische Structur durch das Walzen einmal überwunden und zerstört ist, so verhält es sich von da an viel weicher und kann kalt durch die Walzen gelassen werden. Die Härte, die es unter dem Walzen annimmt, lässt sich durch Anlassen bei einer niederen Temperatur beseitigen; wenn jedoch diese Temperatur dem Schmelzpunkt des Zinks zu nahe kommt, so nimmt es einen hohen Grad von Sprödigkeit an, gleichviel ob es nachher rasch oder langsam abkühlt. Vor der Erhitzung giebt eine gewalzte Zinktafel beim Biegen kein Geräusch, aber nach dem Erhitzen einen hörbar knisternden Ton, wahrscheinlich durch das gewaltsame Loslösen der Krystalle von einander, welche sich unter dem Einfluss der Wärme zu bilden Gelegenheit hatten. Man hat endlich beobachtet, dass gewisse Legirungen mit der Zeit ihren Molekularzustand, folglich auch ihre Dehnbarkeit ändern. Eine Legirung von Zinn und Blei, welche man zum Giessen von Modellen für Messingguss zu verwenden pflegt, ist anfangs verhältnissmässig hart, wird aber mit der Zeit bis zur Unbrauchbarkeit weich.

**Ziehbarkeit** heisst diejenige Geschmeidigkeit der Metalle, wobei sie sich mittelst Durchziehen durch enge Oeffnungen strecken lassen (zu Draht etc.). Obwohl alle mit dem Zieheisen bearbeitbaren Metalle nothwendig auch dehnbar sind, so folgt doch daraus nicht nothwendig, dass beide Eigenschaften immer im Verhältniss stehen. Eisen kann z. B. zu dem feinsten Draht gezogen, nicht aber zu ganz dünnen Blättern gewalzt werden. Die nachstehende Tabelle über die Hämmerbarkeit und Ziehbarkeit der Metalle ist diejenige, wie sie gewöhnlich in den Büchern aufgeführt wird<sup>1)</sup>; aber die neueren und genaueren Forschungen über die Metalle von Deville und Anderen dürften Abänderungen nöthig machen. Nickel z. B. in reinem Zustand untersucht, als man es früher kannte, hat sich weit weicher und dehnbarer erwiesen, als man vordem anzunehmen geneigt war.

---

<sup>1)</sup> Regnault, Cours élémentaire de Chimie, T. II. p. 26. Aehnlich bei Thénard, Traité de Chimie 6. Aufl. T. II, p. 12.

## Hämmerbarkeit.

Gold,  
Silber,  
Kupfer,  
Zinn,  
Platin,  
Blei,  
Zink,  
Eisen,  
Nickel.

## Ziehbarkeit.

Gold,  
Silber,  
Platin,  
Eisen,  
Nickel,  
Kupfer,  
Zink,  
Zinn,  
Blei.

**Festigkeit.** Festigkeit (absolute) ist der Widerstand, den ein Metall dem Zerreißen entgesetzt; er steht im Verhältniss zu dem Gewicht, welches ein Metallstab oder Draht zu tragen vermag. Zur vergleichenden Ermittlung der absoluten Festigkeit verschiedener Metalle, nimmt man am besten Drähte aus ein und derselben Oeffnung des Ziehens gezogen, und bestimmt die zum Zerreißen erforderlichen Gewichte, als Maass der Festigkeit. Sie ist sehr von dem Molekularzustand abhängig, insbesondere von dem Vorhandensein der krystallinischen Structur. Ebenso ist die Reinheit oder die Anwesenheit fremder Stoffe, selbst zuweilen in verschwindender Menge, vom grössten Einfluss auf die Festigkeit. Aus beiden Einflüssen erklären sich die grossen Schwankungen bei verschiedenen Beobachtungen an demselben Metall. Es versteht sich von selbst, dass auch die Temperatur, obwohl in engeren Grenzen, dabei eine Rolle spielt. Baudrimont's Beobachtungen für verschiedene Metalle für 0°C., 100°C. und 200°C. ergab folgende auf 1 □<sup>mm</sup> bezogene Werthe:

Metalle	Durchmesser bei 16°C.	Festigkeit bei			Berechnete Festigkeit in Grm. für 1 □ <sup>mm</sup> Quer- schnitt bei		
		0°C.	100°C.	200°C.	0°C.	100°C.	200°C.
Gold . . .	0,41250	2459	2035	1722	18400	15224	12878
Platin . . .	0,41000	2987	2546	2281	22625	19284	17277
Kupfer . .	0,48000	4542	3958	3296	25100	21873	18215
Silber . . .	0,39825	3528	2898	2314	28324	23266	18577
Palladium .	0,39750	4527	4031	3360	36481	32484	27077
Eisen . . .	0,17500	4940	4611	5057	205405	191725	210270

Baudrimont zieht daraus folgende Hauptschlüsse: 1) die Fähigkeit der Metalle, sich ziehen zu lassen, ist je nach der Temperatur veränderlich; 2) sie nimmt mit steigender Temperatur im Allgemeinen ab, jedoch nicht ganz regelmässig; 3) bei Silber ist die Abnahme rascher, als die Temperaturzunahme; 4) bei Kupfer, Gold, Platin und Palladium lang-

<sup>1)</sup> Annal. de Chimie et de Phys. [3.] Sér. T. XXX, p. 304 etc., 1850.

samer als diese; 5) eigenthümlich verhält sich das Eisen: seine Ziehbarkeit ist bei 100°C. kleiner, bei 200°C. grösser als bei 0°C.

Nach Seguin<sup>1)</sup> ist die Festigkeit, ihr Werth bei 10° = 100:

Temperatur	Eisen	Kupfer	Zinn
10°C.	100	100	100
370°	90,5	36,6	19,6
500°	58,7	—	—

**Zähigkeit.** Unter dem Ausdruck Zähigkeit, welcher dem Begriff der Dehnbarkeit nahe verwandt ist, verstehen die praktischen Hüttenleute die Eigenschaft der Metalle, dem Brechen beim Biegen zu widerstehen. Man nennt also z. B. ein Stück Kupfer zähe, wenn man es öfter hin- und herbiegen kann, ohne dass es an der gebogenen Stelle bricht.

**Elasticität** definiert Dr. Young<sup>2)</sup> so: Stahl, sowohl im Zustande der höchsten Härte als Weichheit, widersteht der Biegung mit gleicher Kraft, wenn die Abweichung von der natürlichen Richtung bei der Biegung nicht bedeutend ist; aber wenn diese einen gewissen Grad übersteigt, so nimmt der weiche Stahl eine bleibende Formveränderung an, während sehr harter Stahl bis zu einem gewissen Grad gebogen, bricht; mittelharter Stahl dagegen wird ohne bleibende Biegung und Brechung nachgeben. Eben diese Eigenschaft, welche für die Anwendung des Stahls zu Federn sehr wichtig ist, nennt man Zähigkeit, im Gegensatz zur Steifigkeit und Sprödigkeit einer- und Dehnbarkeit andererseits.

**Weichheit.** Unter Weichheit versteht man die Eigenschaft der Metalle, dem Druck nachzugeben, ohne zu brechen und ohne, nach Aufheben des Drucks, wieder zur ursprünglichen Form zurückzukehren, wie bei der Elasticität. Von dieser Eigenschaft hängt das Prägen und Pressen der Metalle ab. In der Metallurgie gebraucht man den Ausdruck „weich“ auch, um die Leichtigkeit zu bezeichnen, mit der sich ein Metall schneiden lässt. Streng genommen kann die Weichheit nur als ein relativer Begriff aufgefasst werden, allein in der Sprache der Hüttenleute, welche die Metalle in harte und weiche eintheilen, hatte man ihm jedoch eine mehr absolute Bedeutung beigelegt. Blei und Zinn z. B. rechnet man stets zu den weichen, Kupfer und Eisen zu den harten. Doch erkennt man wieder Abstufungen unter den Metallen an, und spricht von Hartblei und Weichblei, von gehärtetem Stahl und weichem. Bei der gewöhnlichen Temperatur sind das Kalium unter den schwer reducirebaren und das Blei unter den gewöhnlichen Metallen Beispiele der weichsten; das natürliche Osmium-Iridium, welches an Härte den glasharten Stahl übertrifft, der härtesten (auch Chrom besitzt hinreichende Härte um Glas zu schneiden). — Die Temperatur übt begreiflicherweise einen sehr grossen Einfluss auf die Weichheit der Metalle aus. Man

<sup>1)</sup> Comptes rendus 1855. T. XL., p. 8. — — <sup>2)</sup> Nat. Phil. T. I, p. 142.

weiss zwar mit Bestimmtheit, dass die Weichheit der Metalle durch Temperaturerhöhung steigt, doch hat man bis jetzt keine Erfahrung darüber, ob und in wie weit Temperaturniedrigung das Gegentheil bewirkt, ob z. B. Blei bei gewissen Kältegraden die Härte des Eisens annimmt.

**Metalle als Leiter der Wärme und Elektrizität.** Die Eigenschaft, Wärme und Elektrizität zu leiten, gehört bekanntlich zu den charakteristischsten Kennzeichen der Metalle.

Nachstehende Uebersicht der relativen Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle nach den Versuchen von Wiedemann und Franz<sup>1)</sup> sind auf die des Silbers gleich 100 bezogen.

	Bei 12°C.		Bei 12°C.
Silber . . . . .	100	Stahl . . . . .	11,6
Kupfer . . . . .	73,6	Blei . . . . .	8,5
Gold . . . . .	53,2	Platin . . . . .	8,4
Messing . . . . .	23,6	Neusilber . . . . .	6,3
Dasselbe (dick) . . . . .	24,1	Rose's Metall . . . . .	2,8
Zinn . . . . .	14,5	Wismuth . . . . .	1,8
Eisen . . . . .	11,9		

Die 1833 von J. D. Forbes<sup>2)</sup> aufgestellte Behauptung, wonach die Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektrizität in derselben Ordnung ab- und zunimmt, wie für die Wärme, scheinen folgende Beobachtungen zu bestätigen.

	Riess bei 15°C.	Lenz bei 0°C.	Arndt- sen <sup>3)</sup> bei 0°C.	Matthiessen <sup>4)</sup>	
				hartgezogen	weich
Silber . . . . .	100	100	100*	bei 0°C. 100*	110
Kupfer . . . . .	66,7	73,3	98,7	„ 99,5*	102
Gold . . . . .	59,0	58,5	—	„ 78,0*	80
Messing . . . . .	18,4	21,5	25,4	—	—
Zinn . . . . .	10,0	22,6	—	„ 21° 11,4*	—
Eisen . . . . .	12,0	13,0	14,8	—	—
Stahl . . . . .	—	—	—	„ 20,4° 14,4	—
Blei . . . . .	7,0	10,7	9,1	„ 17,3° 7,8*	—
Platin . . . . .	10,5	10,3	14,5	„ 20,7° 10,5	—
Neusilber . . . . .	5,9	—	18,7	„ 18,7° 7,7	—
Wismuth . . . . .	—	1,9	—	„ 13,8° 1,2*	—

Das \* bedeutet, Metalle in reinem Zustand.

Was auch die Ursache sein mag, von welcher die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle abhängt, so ist sie, wie Tyndall bemerkt, wahrscheinlich ein und dieselbe mit derjenigen, welche die Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektrizität bestimmt; denn die Abweichungen

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 497. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. T. IV, p. 27, 1884.  
— <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIV, S. 1. — <sup>4)</sup> Phil. trans. 1858.



zwischen den Werthen der einen und denen der anderen sind nicht grösser, als die Abweichungen der Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit unter sich bei verschiedenen Beobachtern. Nach Forbes's<sup>1)</sup> Beobachtung ist die Wärmeleitungsfähigkeit nach der Temperatur veränderlich, oder nach seinem eigenen bestimmteren Ausdruck: die Fortpflanzung der Wärme durch die Masse steht nicht in einfachem geraden Verhältniss des Temperaturunterschieds zweier auf einanderfolgender Schichten, sie ändert sich vielmehr langsamer als die Temperatur, d. h. sie nimmt ab mit zunehmender Temperatur. Auch von der Leitungsfähigkeit für Elektrizität hat man gefunden, dass sie sich mit der Temperatur ändert. In den nachstehenden Beobachtungen von Lenz<sup>2)</sup> und von Arndtsen ist die Leitungsfähigkeit des Metalls bei 0°C. gleich 100 gesetzt:

	Lenz			Arndtsen	
	bei 0°C.	b. 100°C.	b. 200°C.	b. 100°C.	b. 200°C.
Silber . . . . .	100	74,5	56,6	74,5	59,4
Kupfer . . . . .	100	77,7	61,0	73,0	57,5
Gold . . . . .	100	84,9	73,7	—	—
Zinn . . . . .	100	71,8	53,4	—	—
Messing . . . . .	100	87,6	78,0	87,3	79,9
Eisen . . . . .	100	67,7	46,2	67,2	49,1
Blei . . . . .	100	71,4	52,3	72,6	57,0
Platin . . . . .	100	81,0	68,0	75,3	60,4

Nach Matthiessen ist die Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektrizität sehr von ihrer Reinheit abhängig, selbst sehr kleine Beimischungen üben noch Einfluss. Auch der Molekularzustand der Metalle ist für die Leitung der Elektrizität bei den Metallen nicht gleichgültig; nach Peltier<sup>3)</sup> leitet ausgeglühter Kupferdraht die Elektrizität besser als nicht ausgeglühter und weicher Stahl besser als gehärteter, wie dies schon aus Matthiessen's Versuchen der vorigen Tabelle hervorgeht. Ferner ist schon weiter oben hervorgehoben, dass der Molekularzustand der Metalle von den mechanischen Processen abhängt, aus denen sie hervorgegangen, und von der Art der Abkühlung. Es sollte deshalb bei Versuchen über die Leitungsfähigkeit der Metalle dieser Umstand neben den Angaben der Temperatur und der Reinheit stets berücksichtigt werden, wenn anders die Resultate verschiedener Beobachter gehörig vergleichbar sein sollen.

<sup>1)</sup> Brit. Ass. rep. 1852, 261. — <sup>2)</sup> Mém. de l'Acad. impér. des Sciences de St. Pétersbourg. [6] T.I. p. 439. 1838. — <sup>3)</sup> Berzelius, Traité de Chimie, 1846, II, 6.

Nichts ist begreiflicher, als dass die Leitungsfähigkeit der Metalle von ihrer Reinheit beeinflusst wird, selbst bei sehr geringen Beträgen der fremden Beimischung, welche, wie man weiss, so häufig störend auf die mechanischen Eigenschaften einwirken. Versuche in dieser Richtung dürften wichtige Aufschlüsse in Aussicht stellen. Fände man z. B., dass gewisse Grade der Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Eisensorten gewissen Eigenschaften der daraus gewonnenen Sorten Stahl entsprächen, so würde diese Kenntniss dem Stahlfabrikanten von praktischem Nutzen sein.

**Wärmecapacität.** Bekanntlich ist zur Erwärmung einer gleichen Gewichtsmenge verschiedener Metalle auf gleichviel Wärmegrade eine ungleiche Menge von Wärme erforderlich. Wenn die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 Gewichtstheil Wasser auf 1°C. zu erwärmen, = 1 gesetzt wird, so ergeben sich für die Metalle unter gleichen Voraussetzungen folgende Zahlen<sup>1)</sup>:

Eisen . . . . .	0,1138	Cadmium . . . . .	0,0567
Nickel . . . . .	0,1086	Zinn . . . . .	0,0562
Kobalt . . . . .	0,1070	Antimonium . . . . .	0,0508
Zink . . . . .	0,0955	Platin . . . . .	0,0324
Kupfer . . . . .	0,0952	Gold . . . . .	0,0324
Palladium . . . . .	0,0593	Blei . . . . .	0,0314
Silber . . . . .	0,0570	Wismuth . . . . .	0,0308

**Ausdehnung durch Wärme.** Unter dem Einfluss der Wärme dehnen sich die Metalle aus und zwar im Allgemeinen der Temperatur proportional. Dieser wichtige Gegenstand wird bei jedem einzelnen Metall einzeln abgehandelt werden.

**Undurchsichtigkeit.** Sämmtliche Metalle sind für das Licht so gut als völlig undurchdringlich zu betrachten. Nur in äusserst dünnen Blättern findet man Annäherung an Durchsichtigkeit, wie z. B. bei Blattgold<sup>2)</sup>, welches einen grünen Lichtschein durchlässt. Aus dem Umstand, dass das durchgegangene Licht polarisirt ist, lässt sich schliessen, dass es durch die Substanz des Metalls selbst, und nicht etwa bloss durch unganze Stellen gegangen. Blattsilber verhält sich gänzlich opak, doch hat das Licht, welches durch Blättchen aus einer Legirung von Gold und Silber hindurchgeht, einen Stich ins Purpurne, nicht ins Grüne.

**Glanz.** Die Metalle werfen das Licht von ihrer Oberfläche in so charakteristischer und eigenthümlicher Weise zurück, dass man dieser Erscheinung davon die Bezeichnung „Metallglanz“ gegeben hat. Der Metallglanz ist je nach der Natur des Metalls und dem Grad seiner Politur verschieden. In dem Zustand sehr feiner Zertheilung, wie z. B. bei aus

<sup>1)</sup> Regnault, Cours élémentaire T. II, p. 28. — <sup>2)</sup> Faraday, Phil. Trans. 1857.

Auflösungen gefälltem Kupfer und Eisen, sind die Metalle vollständig matt, nehmen aber sogleich unter dem Polirstahl Glanz an.

**Farbe.** Eine allseitig genügende Classification der Metalle nach der Farbe aufzustellen, ist sehr schwierig; die nachstehende Eintheilung dürfte indessen als hinreichend genau zu betrachten sein <sup>1)</sup>.

**Weiss:** a. Silberweiss: Silber ausschliesslich.

b. Zum Silberweiss hinneigend: Zinn, Cadmium, Quecksilber etc.

c. Bläulichweiss: Antimon, Zink, Blei.

d. Gelbweiss: Wismuth.

**Grau:** Die meisten Sorten von Gusseisen.

**Gelb:** Gold, verschiedene Legirungen von Kupfer und Zink, Kupfer und Zinn etc.

**Roth:** Kupfer, variirend vom Purpurrothen ins Orange. Die eigenthümliche Titanverbindung, welche sich zuweilen in den Sauen der Hohöfen findet, ist die einzige metallische Substanz, welche Glanz und Farbe des Kupfers hat.

**Violet:** Die bei den Alchemisten unter dem Namen Regulus Veneris bekannte Legirung von Kupfer und Antimon ist schön violett.

---

<sup>1)</sup> Thénard, Traité de Chimie, 6ième éd. T. II, p. 8.

Von

## den metallurgischen Processen im Allgemeinen.

---

**Erze.** Die metallhaltigen Mineralien, wie sie der Bergmann aus dem Schooss der Erde fördert, werden Erze genannt. Die Metalle finden sich entweder im metallischen Zustand oder in chemischer Verbindung mit Schwefel, Sauerstoff, Kohlensäure, seltener mit Arsenik, Chlor, Schwefel-, Phosphor- und Kieselsäure. Das Vorkommen im metallischen Zustande wird mit dem Ausdruck „gediegen“ bezeichnet. Die Gediegenheit eines Metalls ist in keiner Weise eine Bürgschaft für ihre Reinheit. Gold und Platin finden sich gediegen; ersteres niemals frei von Silber.

Die Erze finden sich entweder auf Gängen oder Lagern. Unter „Gang“ versteht man die Ausfüllung eines Sprungs der gangbildenden Gesteine mit verschiedenen Mineralsubstanzen. Sie enthalten häufig mehr oder weniger von dem nutzbaren Metall, aber in der Regel finden sich neben diesen Mineralsubstanzen noch andere vor, welche gar kein nutzbares Metall enthalten, die sogenannte „Gangart“. Die Gänge erweitern sich unter Umständen zu bedeutender Mächtigkeit. Wenn ihre Mächtigkeit gering ist, so ist man oft genöthigt, einen Theil des den Gang bildenden Gesteins mit auszubrechen. In diesem Fall enthält das Product der Förderung neben der Gangart auch noch Theile des gangführenden Gesteins. Die aus Lagern stammenden Erze sind häufig mit Theilen des die Decke oder Sohle bildenden Gesteins („des Hangenden oder Liegenden“) gemengt, oder, bei dem Vorkommen in Nestern, des Nester bildenden Gesteins. Der Kürze wegen mag im Folgenden als fremde Substanz dasjenige bezeichnet werden, was nicht Bestandtheil des den Gegenstand der bergmännischen Gewinnung ausmachenden Minerals ist.

Die Aufbereitung hat die Abscheidung des fremdartigen Bestandes der Erze zum Zweck. In vielen Fällen jedoch liegt eine vollständige Ab-

scheidung jener Bestandtheile ausserhalb der Absicht, insofern diese Bestandtheile für die weitere Behandlung von Nutzen sind. Z. B. bei der Verhüttung des Kupferkieses auf Kupfer ist ein Rückhalt von Kiesel-erde (Quarz) gänzlich unentbehrlich, um das Eisen in die Schlacke zu führen. Die fremden Gemengtheile sind in der Regel die folgenden: Quarz, Silicate verschiedener Art, wie Feldspath und Glimmer im Granit, Hornblende, Thonschiefer etc., Kalkspath, Bitterspath, Schwerspath und Flussspath.

### Metallurgische Processe im engeren Sinne.

Die metallurgischen Processe lassen sich unterscheiden in solche auf trockenem und auf nassem Weg, je nachdem sie mit Hülfe flüssiger Reagentien ausgeführt werden oder nicht. (An die Stelle dieser Ausdrücke, welche einfach und bestimmt sind, hat man auch wohl die Bezeichnung pyro- und hydro-metallurgisch vorgeschlagen, aber ohne Vortheil.) In manchen Fällen tritt ein gemischtes Verfahren ein, und die Metalle werden halb auf trockenem, halb auf nassem Wege ausgebracht. Auch werden die Metalle nicht allemal im metallischen Zustande aus den Erzen ausgeschieden.

**Classification der metallurgischen Processe.** Metallurgische Processe können unter folgende Gesichtspunkte gebracht werden:

1. Abscheidung der Metalle ohne Schmelzung des Erzes.
  - a. Direct, ohne Reduction.
  - b. Direct mit Reduction.
2. Abscheidung des Metalls mit Schmelzung des Erzes.
  - a. Einfache Schmelzung.
  - b. Einfache Reduction mit Schmelzung.
  - c. Reduction mit Destillation des Metalls.
  - d. Complicirte Reduction mit Schmelzung.

**Reduction.** Die Zurückführung eines Metalls aus einer chemischen Verbindung in den einfachen, metallischen Zustand pflegt man „Reduction“ und das Mittel, wodurch dies geschieht, „Reductionsmittel“ zu nennen. Erhitzt man Bleioxyd mit Kohle, so wird Blei unter Bildung von Kohlensäure metallisch reducirt; erhitzt man Eisen mit Schwefelblei, so bildet sich Schwefeleisen und wird abermals Blei reducirt. Kohle und Eisen sind in diesen Fällen die Reductionsmittel. Der Ausdruck „Reduction“ bezeichnet ausserdem auch die theilweise Abscheidung des elektronegativen Elements aus der Metallverbindung; man spricht in diesem Sinne von der Reduction der höheren Oxydationsstufe zu einer niederen. Man pflegte früher diejenigen Metalle, welche ohne Reductionsmittel durch blosse Hitze aus ihren Sauerstoffverbindungen reducirt werden, „edle“ im Gegensatz zu den „unedlen“ Metallen zu nennen, welche dazu eines Reductionsmittels bedürfen. Werden die Oxyde gewisser Metalle mit ihren Schwefel-

verbindungen erhitzt, so erfolgt vollständige Reduction und die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen können als Reductionsmittel betrachtet werden. Die blosse Abscheidung eines im metallischen Zustande in den Erzen vorhandenen Metalls kann natürlich nicht „Reduction“ genannt werden.

Reduction durch Kohlenstoff. Bei leicht reducibaren Oxyden wird durch Reduction mit Kohle, welches auch die zugesetzte Quantität sein mag, jederzeit Kohlensäure gebildet. Der Grund liegt darin, dass der Kohlenstoff anfangs wie beim Verbrennen in Luft oder Sauerstoff zu Kohlensäure verbrennt, aber die Zersetzungstemperatur nachher nicht hinreicht, die Kohlensäure mittelst des Ueberschusses an Kohlenstoff zu Kohlenoxyd zu reduciren. Das Gegentheil findet natürlich statt bei schwer reducibaren Metalloxyden, welche einer höheren Temperatur bedürfen. Man darf nicht ausser Acht lassen, dass bei den verschiedenen Reductionsprocessen die Wirkung der Masse eine sehr entscheidende Rolle spielt. Kohlenoxyd reducirt bei hohen Temperaturen Zink unter Bildung eines Aequivalents Kohlensäure, während Zink die Kohlensäure unter Bildung eines Aequivalents Zinkoxyd zu Kohlenoxyd reducirt. Der Vorgang ist vollständig der Zersetzung des Wassers durch Eisen bei hohen Temperaturen gegenüber der Reduction des Eisenoxys durch Wasserstoff analog, in der Art, dass eine bestimmte Mischung von Kohlensäure und Kohlenoxyd existirt, auf welche Zink bei gegebener Temperatur gar nicht einwirkt, ebenso ein Gemisch von Wasserstoff mit Dampf, welches sich vollständig indifferent gegen Eisen verhält. Debray<sup>1)</sup> kam bei seiner Untersuchung über diesen Gegenstand zu folgenden Resultaten: Leitet man Gemische von 1, 2, 3 Aequivalenten Wasserstoff zu 1 Aequivalent Wasserdampf durch ein glühendes Rohr über Eisenoxyd, so wird stets schwarzes Eisenoxydul gebildet, welches sich bekanntlich in Salzsäure ohne Gasentwicklung auflöst und durch Verbrennung zu magnetischem Eisenoxyd wird. Ein Gemisch von 4 Aequivalenten Wasserstoff zu 1 Aequivalent Wasser reducirt das Eisenoxyd sofort zu metallischem Eisen. Leitet man über das reducirte Eisen einen Strom von Wasserstoff und Dampf in dem Verhältniss von 3 : 1 Aeq., so ist die Einwirkung gänzlich null. Leitet man ein Gemisch aus gleichen Aequivalenten von Kohlensäure und Kohlenoxyd über Eisenoxyd, so wird es zu Eisenoxydul reducirt. Die nämliche Mischung hat keine Wirkung auf metallisches Eisen, aber sie reducirt Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd zu Metall. Leplay stellte die Ansicht auf, eine directe Reduction der Metalloxyde durch Kohlenstoff in fester Form sei unmöglich, und zwar aus folgenden Gründen: Erstens weil seiner Beobachtung nach auf den Zinkhütten nicht das geringste Gewicht darauf gelegt wird, ob Erz und Kohle oberflächlich oder innig gemischt sind. Dieses Erz besteht wesentlich aus Zinkoxyd, welches

<sup>1)</sup> Comptes rendus 1857. T. XLV, p. 1018.

stets durch Vermittelung einer kohlehaltigen Substanz reducirt wird. Nach Leplay ist Kohlenoxyd dabei das alleinige Reductionsmittel. Zweitens stellte er auf seinen zahlreichen metallurgischen Reisen fest, dass bei allen Hohofenprocessen, bei welchen Eisen-, Blei-, Kupfer- und Zinnoxid reducirt wird, keine eigentliche Berührung zwischen den Erzen und der dazugesetzten Kohle bestehe, und dass der Process um so schlechter gelinge, je inniger beide gemischt seien und umgekehrt. Drittens gelang es ihm und Laurent, verschiedene Oxyde und Salze durch Erhitzen in einer Porzellanröhre mit Kohlenoxyd zu reduciren; so z. B. Hämatit, Eisenglanz, ebenso Kobalt-, Nickel- und Zinnoxid. Auch Wolframsäure wurde noch reducirt, aber Cer-, Titan- und Chromoxyd nicht mehr, Schwerspath- und Gypskrystalle verwandelten sich in Schwefelbarium und Schwefelcalcium. Viertens, als sie in einer Röhre einen Eisenoxydkrystall und ein Stückchen Kohle getrennt jedes in einem besondern Platinschiffchen erhitzten, fand, der Abwesenheit aller Berührung ungeachtet, vollständige Reduction statt. Nichts ist leichter zu begreifen, wie schon Gay-Lussac bemerkt, als diese Reduction von Metalloxyden durch Kohlenoxyd. Dieses Gas muss natürlich eine weit raschere Wirkung äussern als feste Kohle, weil es, das Oxyd mit einer Atmosphäre umgebend, in dessen Poren eindringt. In dem Fall der Erhitzung zweier getrennter Stücke von Eisenoxyd und Kohle müssen diese auf einander reagiren, sobald nur der Raum zwischen ihnen anfänglich mit Luft, Kohlenoxyd oder Kohlensäure erfüllt und die Temperatur hoch genug zur Reduction der Kohlensäure durch Kohlenoxyd ist. Denn das Kohlenoxyd verwandelt sich bei der Reduction in Kohlensäure, welche ihrerseits unter dem Einfluss der Kohle und der Hitze wiederum zu Kohlenoxyd reducirt wird u. s. f.

Wenn nach dem Vorhergehenden die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds feststeht, so ist doch damit keineswegs die Reduction der Kohle bei unmittelbarer Berührung ausgeschlossen; im Gegentheil werden nach Gay-Lussac's Beobachtung die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, des Kupfers, des Bleies u. s. w. durch vorher stark ausgeglühten Kienruss bei Temperaturen unter Entwicklung von reiner Kohlensäure reducirt, welche entschieden niedriger sind, als die Reduction der Kohlensäure durch Kohle zu Kohlenoxyd voraussetzt. In diesen Fällen kann die Reduction nicht von Kohlenoxyd herrühren, weil es gar nicht vorhanden ist; sie würde ohne Zweifel durch dieses Reductionsmittel rascher von Statten gehen, allein man hat hier ausschliesslich mit der Wirkung der festen Kohle ohne irgend der Zwischenkunft gasförmiger Reductionsmittel zu thun.

A. Dick hat im Laboratorium des Verfassers Versuche angestellt über die Temperatur, bei welcher Silberoxyd durch feste, kohlenstoffhaltige Substanzen reducirt wird. Er erhitzte im Luftbad Mischungen von kohlensaurem Silberoxyd (erhalten durch Fällung von salpetersaurem Silber mit kohlensaurem Kali) mit Holzkohle im Verhältniss von 116 : 6 Gew.-Thln., mit Russ aus Leuchtgas von Steinkohle in demselben Verhältniss und in dem Verhältniss von 116 : 3 Gew.-Thln. Die erste Mischung verpuffte

ruhig bei  $262^{\circ}\text{C}$ ., eine andere Probe davon bei  $270^{\circ}\text{C}$ .; die zweite Mischung explodirte ziemlich stark bei  $178^{\circ}\text{C}$ ., die dritte bei  $185^{\circ}\text{C}$ . Bei zwei anderen Beobachtungen mit letzterer trat die Explosion bei  $178^{\circ}\text{C}$ . und  $172^{\circ}\text{C}$ . ein. Das Silber blieb jedesmal in Gestalt von kleinen Kügelchen zurück. Das Oxyd für sich entwickelte bei den genannten Temperaturen keinen Sauerstoff. Man könnte allenfalls gegen die Beweiskraft dieser Versuche einen Rückhalt der angewandten Reductionsmittel an Wasserstoff geltend machen. — „Abgesehen von denjenigen Oxyden, welche direct durch Kohle bei Temperaturen reducirt werden, die zur Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlensäure zu niedrig sind,“ bemerkt Gay-Lussac, „giebt es noch andere Oxyde, welche dem Kohlenoxyd, selbst bei höheren Temperaturen, Widerstand leisten, aber durch feste Kohlen reducirt werden, z. B. Mangan-, Chrom-, Cer-, Titanoxyd, Kali etc. Wenn also Kohlenstoff Oxyde reducirt, welche eine sehr mässige, und Oxyde, welche die höchste Temperatur erheischen, ist es da nicht evident, dass er auch Oxyde reduciren muss bei mittleren Hitzegraden, wobei Kohlensäure reducirt wird?“

„Mit der Behauptung einer gleichzeitigen Einwirkung von Kohlenoxyd und Kohlenstoff soll nur eben dieser Thatsache Erwähnung geschehen, in keiner Weise aber in Abrede gestellt werden, dass die Reduction durch dieses Gas bei der weit innigeren Berührung rascher und energischer erfolgt. Es beruhte wahrscheinlich auf einem Missverständniss von Seiten Le Play's, wenn er die Reduction von Metalloxyden im Grossen der ausschliesslichen Wirkung des Kohlenoxyds zuschrieb, und die directe Wirkung des Kohlenstoffs läugnete, weil sie ihm unbedeutend erschien. Der Unterschied in der Wirkung dieser Reductionsmittel gegenüber einem Oxyd, auf welches sie beide einzuwirken fähig sind, ist ohne Zweifel sehr gross, aber er ist nichtsdestoweniger auf rein mechanische Ursachen zurückzuführen, und die Wirkung des einen Körpers sollte darum noch nicht übersehen werden, weil sie in gewissen Fällen viel schwächer ist als die des andern.“

Wenn ein Stück Hämatit sogar von grösserem Umfang hinreichend lange bei hoher Temperatur der Einwirkung von Kohlenoxyd ausgesetzt wird, so kann es durch und durch in metallisches Eisen verwandelt werden, während doch metallisches Eisen seinerseits die Kohlensäure reducirt. Angenommen, die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds und die oxydirende Wirkung der Kohlensäure seien einander gleich, so würde keine Wirkung erfolgen, wenn ein Molekül von Eisenoxyd oder von metallischem Eisen in einem Gemisch von gleichen Aequivalenten beider Gase erhitzt wird. „Denkt man sich nun,“ fährt Gay-Lussac fort, „dass in dem Raum, welcher durch die Entfernung eines Sauerstoffmoleküls frei geworden ist, ein Molekül Kohlenoxyd eintritt, so ist kein Grund vorhanden, warum dieses auf ein nächstliegendes Molekül von Oxyd reagiren sollte; denn wenn die Reduction möglich wäre, so würde ein Molekül Eisen und ein Molekül Kohlensäure je mit einander in Berührung sein und dadurch eben so gut



durch ihre gegenseitige Wirkung Eisen- und Kohlenoxyd reproduciren. Wenn nach dieser Unterstellung demungeachtet Reduction eintreten sollte, so müssten in jenen Raum mehrere Moleküle von Kohlenoxyd zugleich eintreten, was nicht wohl zulässig ist. In Fällen wie der erwähnte und ähnlichen kann das Kohlenoxyd nicht in das Innere der Körper eindringen und Reductionen bewirken. Und doch steht fest, dass es das Hauptagens bei der Reduction der Erze ist, denn es wird — wenn auch nicht durch Molekularzwischenräume — doch durch zahlreiche Spalten und Klüfte den einzelnen Molekülen nahe gebracht. Jenes Beispiel erweist die Unwirksamkeit des Kohlenoxyds selbst unter Umständen, wo es hinreichende Reduktionskraft besitzt, und dass seine Wirkung weder so einfach noch so allgemein noch so eingreifend ist, als Le Play und Laurent sich dachten.“

**Schmelzen.** Die Processe, welche die Scheidung eines Metalls oder einer Metallverbindung aus dem Erz im Grossen durch feurigen Fluss bezwecken, heissen das Schmelzen (*smelting*). — Was man unter Fluss und Schlacke, sehr häufig gebrauchten Kunstausdrücken, zu verstehen hat, wird folgende Betrachtung klar machen. Der Gold führende Quarz enthält dieses Metall in gediegenem Zustande fein zertheilt durch seine ganze Masse. Wenn man solchen Quarz, gleichviel ob vorher zerkleinert oder nicht, auf eine Temperatur höher als der Schmelzpunkt des Goldes erhitzt, so wird keine vollständige Scheidung erfolgen, weil die Quarztheile die Goldtheile verhindern sich zu vereinigen und abzusetzen. Bei sehr grossem Goldgehalt des Quarzes würde diese Vereinigung allerdings aber immer nur sehr unvollständig stattfinden. Setzt man dagegen kohlen-saures Natron zu, so wird dieses mit dem Quarz ein leichtflüssiges Silicat bilden, worin sich das Gold bei seinem hohen specifischen Gewicht mit Leichtigkeit sammeln und absetzen kann. Das kohlensaure Natron ist in diesem Fall der Fluss, das gebildete kieselsaure Natron die Schlacke. Dieselbe Wirkung wie das kohlensaure Natron würden auch andere Stoffe, z. B. Eisenoxyd, Kalk, Thon etc., ausüben, d. h. sie würden durch Bildung von schmelzbaren Verbindungen die Abscheidung des Goldes ermöglichen.

Es liegt auf der Hand, dass die Natur des Flusses mit der Natur der fremden Gemengtheile des Erzes sich ändern muss. In dem Fall des Gold führenden Quarzes kam alles darauf an, den letzteren, um das Gold frei zu machen, ganz vollständig in Fluss zu bringen, was nicht in gleicher Weise für jeden anderen Schmelzprocess gilt. Bei einem gewissen Process finden sich nussgrosse Stücke Quarz in die Schlacke eingeschmolzen und geben dieser ein porphyrartiges Ansehen; da die Schlacke, worin sie eingebettet liegen, vollkommen durchgeschmolzen ist, so konnte das Metall vermöge seines specifischen Gewichts, welches höher ist als das der Schlacke und das des Quarzes, sich immerhin nach unten abscheiden. — Bei dem Verschmelzen gewisser schwefelhaltiger Erze erhält man das zu gewinnende Metall als Schwefelmetall; dieses Product führt in der Kunstsprache den

Namen Stein und Lech (franz. *matte*; engl. *metal* oder *regulus*). Es kommt vor, dass aus einem einzigen Schmelzprocess Schlacke, Stein und Metall hervorgehen, welche sich nach ihren specifischen Gewichten in der genannten Ordnung übereinander absetzen. Bei dem Schmelzen arsenikhaltiger Erze treten ausserdem noch Arsenikmetalle, sogenannte Speisen, auf und kann mithin zu gleicher Zeit Schlacke, Stein, Speise und Metall nebeneinander erhalten werden.

**Rösten.** Unter dem Ausdruck „Rösten“ werden Processe begriffen, welche ihrer Natur nach sehr von einander verschieden sein können. Zuweilen ist der Zweck der Röstung eine einfache Austreibung flüchtiger Stoffe aus den Erzen durch Hitze allein, oder ein Zusammenwirken von Luft und Hitze, wenn Oxydation erforderlich, oder endlich Oxydation ausschliesslich. Die Röstung kann in der freien Luft in Haufen ausgeführt werden, in welchen das Erz mit Brennstoff geschichtet ist, und in Flammöfen. Diese letzteren bestehen im Wesentlichen aus drei Stücken: die Feuerung an einem Ende, der Kamin am anderen Ende und der Arbeitsraum oder das Bett zum Rösten zwischen beiden. Eine niedere Scheidewand, die sogenannte Feuerbrücke, trennt die Feuerung und das Röstbett. Beide sind mit einer Decke überwölbt, welche sich nach hinten allmählig senkt. An einer oder beiden Längsseiten sind Oeffnungen zur Einführung der Luft und der Arbeitswerkzeuge („Gezähe“). In solchen Öfen wird das zu verhüttende Material bei Flammfeuer erhitzt, aber so, dass jede Berührung mit dem Brennstoff selbst ausgeschlossen bleibt. Die Flamme wird auf ihrem Wege nach der Länge des Ofens vom Gewölbe auf die zu röstende Masse zurückgeworfen (reverberirt, daher Reverberirofen).

Die Arbeit in den Röstöfen hat gewöhnlich die Austreibung flüchtiger Bestandtheile und die mehr oder weniger vollständige Oxydation des Rückstandes zum Zweck. Das zu röstende Material muss gleichmässig auf der Sohle des Ofens ausgebreitet und von Zeit zu Zeit umgekrückt werden, um nacheinander alle Schichten der Einwirkung der Luft darzubieten. Es ist Regel, die Hitze allmählig zu steigern; bei leicht flüssigen Erzen ist besonders darauf zu sehen, dass durch geeignete Regulirung der Hitze und fleissiges Umrühren die Bildung von Knollen vermieden wird. Wenn Schwefel oder arsenikhaltige Erze so lange geröstet werden, bis die Entwicklung von schwefliger oder arseniger Säure aufhört, so nennt man sie todteröstet; dieses Todtrösten, welches in manchen Fällen nothwendig ist, in anderen nicht, setzt stets eine sehr feine Zertheilung des Erzes voraus. Der rasche Verlauf des Röstens hängt von dem Grade der Zertheilung der Erze, von der Temperatur und davon ab, ob die Einwirkung von der Luft durch fleissiges Umrühren unterstützt wird. Wenn ein Erz anfängt zu sintern und Knollen zu bilden, so ist der Röstprocess dadurch natürlich sehr gestört.

**Destillation.** Bei der Verhüttung gewisser Erze flüchtiger Metalle wird das letztere verflüchtigt und der Dampf wieder verdichtet. Wenn

der Dampf dabei von dem Boden des Gefässes nach der Vorlage abgeleitet wird, so nennt man die Destillation „*per descensum*“ (absteigend); umgekehrt, wenn der Dampf nach Oben abgeführt wird, „*per ascensum*“ (aufsteigend).

**Sublimation** ist der Fall, in welchem sich der Dampf des verflüchtigten Metalls nicht zu einer Flüssigkeit, sondern zu einem festen Körper verdichtet.

**Saigerung.** Wenn ein Erz oder Hüttenproduct Bestandtheile von verschiedener Schmelzbarkeit enthält und einem Hitzgrad ausgesetzt wird, bei welchem nur der leichtflüssigste Bestandtheil schmilzt, so kann dieser von den übrigen abgeschieden werden. Dies ist es, was man unter Saigerung versteht.

### Von den Schlacken.

Die Kieselerde spielt eine höchst ausgedehnte Rolle bei den metallurgischen Processen als Bestandtheil der Schlacken, welche (mit Ausnahme der beim sogenannten Abtreiben fallenden) stets Silicate sind. — Die Silicate sind entweder wasserhaltige oder wasserfreie: Augit und Feldspath sind wasserfreie, Zeolith und Kaolin z. B. wasserhaltige. Die bei den metallurgischen Processen auftretenden Silicate sind wasserfreie, obwohl dies nicht in der Natur der Sache liegt, denn man weiss durch die Beobachtung von Bunsen, dass das gewässerte Silicat des Kalkes bei der Rothglühhitze dargestellt werden kann. Wenn eine innige Mischung von zwei Gewichtstheilen Kalk und zehn Gewichtstheilen Kieselerde in einen Silbertiegel mit 90 Gewichtstheilen geschmolzenem Aetzkali eingetragen und einige Zeit rothglühend erhalten wird, so erhält man nach langsamem Erkalten eine Masse, welche nach dem Auslaugen mit Wasser kleine 4 bis 5 Linien lange prismatische Krystalle hinterlässt. Diese Krystalle bestehen aus gewässertem Kalksilicat (mit etwas kohlen saurem Kalk) nach der Formel  $3\text{CaO}, 2\text{SiO}_3, \text{aq.}$ ; die Analyse derselben ergab:

Kieselerde . . . . .	27,21
Kalk . . . . .	22,24
Kali . . . . .	0,73
Wasser bei 228° F. weggegangen .	36,91
„ „ der Glühhitze „ .	9,51
Kohlensauren Kalk . . . . .	2,60

---

99,20

Dieses gewässerte Kalksilicat verliert für sich, nach Entfernung des Kalis, sein Wasser vollständig unter der Rothglühhitze. Wie man weiss, kann das Hydratwasser aus Kali oder Natron durch Hitze nicht ausgetrieben werden.

Die Silicate sind entweder krystallinisch wie der Feldspath oder amorph wie der Kaolin.

Die Basen, welche am gewöhnlichsten die Schlacken constituiren,

sind: Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxydul, Kali (in geringer Menge) und Thonerde. Die Kieselerde und die Basen der Schlacke stammen theils von den fremden Gemengtheilen der Erze, theils von der Asche der Brennstoffe, theils von dem Zuschlag, theils endlich von dem Material der Ofenwände. Hier kann nur von Silicaten die Rede sein, welche aus diesen Bestandtheilen hervorgehen und bei der Verhüttung jedes Metalls möglich sind, das Einzelne mit Beziehung auf die speciellen Hüttenprocesse wird bei diesen nachgeholt werden. Es giebt Fälle, wo die fremden Beimengungen der Erze für sich ohne Zuschlag schmelzbar sind; dass die Asche der Brennstoffe in die Zusammensetzung der Schlacke eingeht, kommt nur bei Hohöfen vor.

### Constitution der Schlacke.

Unsere Kenntniss der rationellen Zusammensetzung der Silicate, welche Basen von den Typen  $RO$  und  $R_2O_3$  zugleich enthalten, ist keineswegs befriedigend. Thonerde z. B., welche den letzteren Typen angehört, spielt in manchen Fällen unzweifelhaft die Rolle des elektronegativen Theils, also der Säure z. B. im Spinell. Demungeachtet hat man sich gewöhnt, die Kieselerde in Silicaten, welche beiderlei Typen enthalten, stets unter die elektropositiven Bestandtheile zu rechnen, ob immer mit Recht, dürfte zu bezweifeln sein. Nur wo die Base von dem Typen  $RO$  nicht vertreten ist, spielt die Thonerde sicherlich die Rolle einer Base, wie z. B. beim Kaolin.

Die verschiedenen Autoren stimmen in der Art, die Silicate zu bezeichnen, nicht überein. Einige nennen z. B. diejenigen Silicate, in welchen der Sauerstoff der Base zu dem der Säure im Verhältniss von 1 : 3 steht, neutrale Silicate, andere Trisilicate. Im Folgenden sind unter neutralen Silicaten die mit dem Sauerstoffverhältniss 1 : 3, unter doppelbasischen die mit dem Sauerstoffverhältniss 2 : 3 verstanden. Bei den Silicaten kommen sehr verschiedenartige Verhältnisse zwischen Basis und Säure vor, so z. B.

#### I. Silicate mit dem Typen $RO$

1.  $3 RO, SiO_3$  . . Dreibasisches Silicat
2.  $2 RO, SiO_3$  . . Zweibasisches Silicat
3.  $3 RO, 2 SiO_3$  . Anderthalbbasisches Silicat
4.  $RO, SiO_3$  . . Neutrales Silicat
5.  $RO, 2 SiO_3$  . . Bisilicat
6.  $RO, 3 SiO_3$  . . Trisilicat.

Da man sich gegenwärtig über kein übereinstimmendes Bezeichnungssystem der Silicate geeinigt hat, so geben die üblichen Bezeichnungen leicht Veranlassung zu Missverständniss, insofern verschiedene Namen oft ein und dieselbe Sache bezeichnen. Die Gefahr eines Missverständnisses ist um so drohender, als die verschiedenen Autoritäten verschiedene Aequivalente der Kieselerde annehmen, indem einige dieselbe mit Ber-

zelius als  $\text{SiO}_3$ , andere neuerdings als  $\text{SiO}_2$  betrachten. Ausser diesen chemischen Symbolen hat sich bei den metallurgischen Schriftstellern noch eine andere Bezeichnung eingebürgert, um die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Silicate auszudrücken. Die Basen und die Kieselerde werden dabei durch einfache Anfangsbuchstaben ausgedrückt; so bedeutet C Kalk, M Bittererde, A Thonerde, S Kieselerde. Die Zahlen, welche das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen und der Kieselerde anzeigen, werden jenen Symbolen rechts über der Zeile beigefügt. Auf diese Weise wird die Formel  $3 \text{CaO } 2 \text{SiO}_3$  mit  $\text{CS}^2$ , die Formel  $3 \text{MgO, SiO}_3$  mit  $\text{MS}$  und die Formel  $\text{Al}_2 \text{O}_3, 2 \text{SiO}_3$  mit  $\text{AS}^2$  einfach wiedergegeben. In der folgenden Uebersicht, deren Ordnungsnummern mit denen der Tab. I. correspondiren, ist jene abgekürzte metallurgische Bezeichnung mit der zugehörigen Nomenclatur zusammengestellt:

- II. 1. RS . . Mono- oder Singulosilicat  
 2.  $\text{R}^2\text{S}^3$  . Sesquisilicat  
 3.  $\text{R S}^2$  . Bisilicat  
 4.  $\text{RS}^3$  . Trisilicat  
 5.  $\text{RS}^6$  . Hexsilicat  
 6.  $\text{RS}^9$  . Nonosilicat <sup>1)</sup>.

Wird die Kieselerde als  $\text{SiO}_2$  angenommen, so sind die den Wortbezeichnungen der Tabelle I. correspondirenden Formeln:

1.  $2 \text{RO, SiO}_2$  . . Dreibasiches Silicat  
 2.  $4 \text{RO, SiO}_2$  . . Zweibasiches Silicat  
 3.  $3 \text{RO, SiO}_2$  . . Anderthalbbasiches Silicat  
 4.  $2 \text{RO, 3 SiO}_2$  . Neutrales Silicat  
 5.  $\text{RO, SiO}_2$  . . Bisilicat  
 6.  $2 \text{RO, SiO}_2$  . . Trisilicat

und die den Formeln (nicht Wortbezeichnungen) der Tabelle I. correspondirenden Formeln:

- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. $2 \text{RO, SiO}_2$   | 4. $2 \text{RO, 3 SiO}_2$   |
| 2. $4 \text{RO, 3 SiO}_2$ | 5. $\text{RO, 3 SiO}_2$     |
| 3. $\text{RO, SiO}_2$     | 6. $2 \text{RO, 9 SiO}_2$ . |

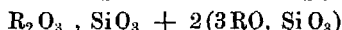
Die Constitution kann bestimmt oder unbestimmt sein. Wenn sie unbestimmt ist, so ist die Schlacke entweder ein Gemisch von zweien oder mehreren bestimmten Silicaten mechanisch mit anderen Substanzen gemengt, — oder eine Auflösung von einem Silicat in dem andern. Die ausgebildete Krystallform einer Schlacke ist durchaus keine feste Bürgschaft für eine bestimmte Constitution, weil stets die Möglichkeit des mechanischen Eingeschlossenseins von Substanzen übrig bleibt, welche mit ihrer Zusammensetzung nichts gemein haben; ein Fall, welcher bekanntlich häufig genug bei natürlich vorkommenden Mineralien zur Geltung kommt.

<sup>1)</sup> Es ist sehr zu beklagen, dass die lateinischen und die griechischen Zahlwörter bei der Zusammensetzung der Kunstausdrücke so oft gegen alle grammatischen Regeln angewendet werden.

Eine Schlacke, welche in wohlausgebildeten durchsichtigen Prismen krystallisirt in den Hohöfen von Süd-Staffordshire sich vorfindet, ergab bei der Analyse durch den Verfasser <sup>1)</sup>:

		Sauerstoff
Kieselerde	38,05	19,76
Thonerde	14,11	6,59
Kalk	35,70	10,03
Bittererde	7,61	2,94
Manganoxydul	0,40	0,09
Eisenoxydul	1,27	0,29
Kali	1,85	0,31
Schwefelcalcium	0,82	
	99,81	

Der Sauerstoff der Kieselerde ist danach nahezu dem Sauerstoff der Basen zusammengenommen gleich, während der Sauerstoff des Kalks wenig mehr als das Doppelte von dem Sauerstoff der Thonerde beträgt. Die Constitution dieser Schlacke dürfte daher durch die Formel



auszudrücken sein, welche die des Humboldttilit nach Damour ist. Der Schwefel ist in obiger Analyse durch Conjectur als mit Calcium verbunden angenommen, welches als ausserhalb der Constitution der Schlacke zu betrachten ist. In welcher Verbindungsweise man sich das Kali vorzustellen hat, muss unentschieden bleiben. Die folgende Zusammensetzung einer andern Schlacke aus einem Puddelofen ist noch mehr geeignet, die Frage über die Constitution dieser Silicate ins Klare zu bringen.

Kieselerde . . . . .	23,86	12,41
Eisenoxydul . . . . .	39,83	9,07
Eisenoxyd . . . . .	23,75	7,28
Manganoxydul . . . . .	6,17	1,38
Thonerde . . . . .	0,91	0,42
Kalk . . . . .	0,28	0,08
Bittererde . . . . .	0,24	0,09
Phosphorsäure . . . . .	6,42	3,60
Schwefeleisen . . . . .	0,62	

102,08

Diese Schlacke bestand aus wohlausgebildeten Krystallen, welche nach Miller von Cambridge in ihrer Form denen des Olivins sehr ähnlich sind; auch lässt die Analyse einer ähnlichen Schlacke in messbaren Krystallen, welche nur 1,34 Proc. Phosphorsäure enthielt, keinen Zweifel, dass sie im Wesentlichen aus einem dreibasischen Silicat von Eisenoxydul besteht. Der Phosphor war vorwiegend als Phosphorsäure an die Oxyde des Eisens gebunden, vielleicht auch ein Theil als Phosphoreisen vorhan-

<sup>1)</sup> W. H. Miller und J. Percy, Report on crystalline slags. British Assoc. reports 1846.

den; in jedem Fall kann er nicht zu den constituirenden Bestandtheilen gerechnet werden. Die etwaige Gegenwart von Phosphoreisen würde zugleich den Ueberschuss des Befundes über 100 aus der Gewichtszunahme durch Oxydation während der analytischen Operation erklären. Das Vorhandensein von Eisenoxyd erscheint sehr natürlich, wenn man erwägt, dass Eisenoxydul in der Rothglühhitze bei Luftzutritt durch Aufnahme von Sauerstoff stark an Gewicht zunimmt; in der That war jene Schlacke nach ihrer Bildung lange Zeit in dem Puddlingfeuer jenen Bedingungen der Oxydation ausgesetzt und so Gelegenheit zur Bildung von Eisenoxyd gegeben. Bei hinreichend langer Einwirkung der Hitze und der Luft kann eine derartige Schlacke zuletzt vollständig in eine Oxydverbindung verwandelt werden. Die Krystalle obiger Analyse sind daher wohl als pseudomorph zu betrachten.

In den Silicaten kann eine Basis durch eine andere verdrängt werden, ähnlich wie in den Salzlösungen. Nach Ebelmen lässt sich das Eisenoxydul aus einer Schlacke von der Formel  $3\text{FeO}, \text{SiO}_2$  durch Kalk verdrängen, wenn man diese Schlacke in einen Platintiegel drei Tage lang mit ihrem gleichen Gewicht Marmor glühend erhält. Der Marmor war nach dieser Zeit ganz verschwunden; als man das anfänglich schwarze Product zuerst mit verdünnter Salzsäure behandelte und die gallertartige Kieselerde alsdann mit Alkali wegnahm, so blieb ein unlösliches krystallinisches Pulver zurück, welches vom Magnet angezogen wurde, und unter dem Mikroskop sich als ein Gemisch von oktaëdrischem krystallisirten Magneteisen mit amorphem Eisenoxyd zu erkennen gab. Dieser Rückstand löste sich in starker Salzsäure vollständig zu Eisenchlorür und Eisenchlorid auf. Die Wiederholung des Versuchs mit dieser Schlacke gab das gleiche Resultat. Auch mit borsäuren Salzen erhielt Ebelmen höchst interessante Resultate. Er erzeugte z. B. Krystalle von Bittererde Nickel-, Kobalt- und Manganoxyd, ebenso von titansaurem Kalk (Perowskit) in sehr schön ausgebildeten Krystallen<sup>1)</sup>.

**Aeussere Beschaffenheit.** Die Schlacken sind entweder mehr oder weniger deutlich krystallisirt oder unkrystallinisch, entweder glas- oder steinartig, welche verschiedene Zustände an einem und demselben Stück zu gleicher Zeit vorkommen können. Rasche Abkühlung begünstigt den glasartigen Zustand, während die Bildung von Krystallen langsame Abkühlung voraussetzt. Wenn daher ein Stück Schlacke an einer Seite krystallinisch und an der andern glasartig ist, so kann man darauf rechnen, dass der glasige Theil jedesmal der Seite der stärksten Abkühlung entspricht. In manchen Schlacken, wie bei denen der Hohöfen von Süd-Staffordshire, finden sich Krystalle in eine glasartige Grundmasse eingebettet. Wieder in anderen finden sich in der glasigen Masse sphärosideritartige rundliche Ablagerungen von der Grösse einer Erbse bis zur Grösse einer Nuss, welche aus concentrischen Krystallnadeln bestehen; noch andere

<sup>1)</sup> Recueil des Trav. scient. T. I, p. 210, 1855.

endlich bilden eine verworrene krystallinische Masse <sup>1)</sup>. Wenn Glas — besonders bleifreies — während des Uebergangs von dem festen in den flüssigen Zustand einer sehr langsamen Abkühlung, oder wenn fertiges Glas längere Zeit hindurch einer höheren Temperatur aber unterhalb seines Schmelzpunktes ausgesetzt wird, so geht es von dem glasartigen in den krystallinischen Zustand über; diese Erscheinung nennt man Entglasung. Das sogenannte Réaumur'sche Porzellan ist lediglich Glas im Zustande der Entglasung. Gewöhnlicher Gerstenzucker, welcher amorpher, glasartiger, durch Schmelzen und rasches Abkühlen erzeugter Zucker ist, nimmt bekanntlich selbst bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit wieder krystallinische Beschaffenheit an. Das Phänomen der Krystallisation des Glases lässt sich in Glashütten oft in ausgezeichneter Weise beobachten; insbesondere bei gewöhnlichem weissen Hohlglas und Flaschenglas; weit weniger bei mit Blei geschmolzenen Gläsern. In Stücken von bleifreien Gläsern lässt sich die Entstehung von Krystallen oft leicht verfolgen; zuerst entstehen kleine Gruppen von zarten, von einem Punkt ausgehenden Nadeln, welche allmählig an Zahl und Umfang zunehmen, bis zuletzt das Ganze eine weisse, undurchsichtige Masse bildet. Bei dem Flaschenglas sieht man zuweilen die kugelförmigen Krystallablagerungen, ähnlich wie bei dem Obsidian von Lipari, schichtenweise geordnet. Durchschnitte solcher entglasten Gläser sind besonders für die Beobachtung bei polarisirtem Licht ausgezeichnete Objecte der mikroskopischen Beobachtung.

Wenn eine Schlacke eine bestimmte Verbindung darstellt, so kann sie ohne Weiteres bei günstigen Verhältnissen der Abkühlung ganz und gar in eine krystallinische Masse übergehen. Wenn ihre Zusammensetzung jedoch keiner bestimmten Verbindung entspricht, so können Krystalle sich abscheiden, welche von der ursprünglichen Glasmasse weit verschiedene Zusammensetzungen besitzen. Bei seinen Studien über die Entglasung unterwarf Terreil zwei aus ganz gleichem Satz geschmolzene Flaschengläser, eins im glasigen, eins im entglasten Zustande, welche aus Anlass einer Ofenreparatur in den Glashäfen erkaltet waren, einer vergleichenden Analyse. Sie ergab folgende Resultate:

	entglast	glasig
Kieselerde . . . . .	55,85	56,84
Kalkerde . . . . .	24,14	21,15
Bittererde . . . . .	7,63	6,37
Thonerde . . . . .	2,22	3,64
Eisenoxyd . . . . .	1,06	2,59
Natron . . . . .	8,47	8,69
Kali . . . . .	0,63	0,40
Mangan . . . . .	Spur	Spur
	100,00	100,00
Specif. Gewicht	2,824	2,724

<sup>1)</sup> Man vergleiche die interessante Abhandlung von M. S. Fournet über diesen Gegenstand, *Annal. de Chim. et de Phys.*, [8.] T. IV, p. 370. 1842.



Eine zur Controle angestellte Berechnung der Zusammensetzung aus den Ingredienzien, woraus das Glas geschmolzen wird, ergab, dass die Entglasung von keinem Verlust an Substanz verbunden war. Auf Grund des Sauerstoffverhältnisses der Kieselerde zu dem der Base, welches nahezu 9 : 4 ist, berechnete er die Formel  $4\text{RO}, 3\text{SiO}_3$ , worin RO Kalk, Bittererde, Natron bedeutet. Berechnet man aus dieser Formel mit Vernachlässigung der Thonerde und des Eisenoxyds die procentische Zusammensetzung, so ergibt sich:

Kieselerde . . .	55,97	Bittererde . . .	8,23
Kalk . . .	23,04	Natron . . .	12,76

Man kann demnach die Krystalle als einen Augit betrachten, in welchem ein Theil der Bittererde vom Natron vertreten ist. — Terreil<sup>1)</sup> hat auch eine vergleichende Analyse ausgeführt von dem krystallinischen und glasigen Theil ein und desselben Stückes Glas; er fand:

Kieselerde . . . . .	63,67	63,43
Kalk . . . . .	18,65	18,14
Bittererde . . . . .	6,12	4,47
Thonerde . . . . .	4,98	7,21
Eisenoxyd . . . . .	0,71	2,66
Kali und Natron . . . . .	5,87	5,12
Mangan . . . . .	Spur	Spur
	100,00	100,03

Specif. Gewicht 2,610      2,857

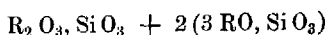
Letzteres Glas<sup>2)</sup> ist aus einem anderen Satz geschmolzen als das vorige. Diese Analysen bestätigen eine ursprünglich von Le Blanc gemachte Beobachtung, dass die Thonerde und das Eisenoxyd sich mehr in dem glasigbleibenden Antheil, der gleichsam die Mutterlauge vorstellt, concentriren.

Die Schlacken zeigen häufig Zwischen- oder Blasenräume. Es kommen in Süd-Staffordshire Schlacken von wahrer Zellenstructur vor, welche an Regelmässigkeit des Gefüges den Waben eines Bienenstockes verglichen werden können. Wenn die Hohofen-Schlacke aus dem Gestell in Wasser abgelassen wird, so wird sie zu einer weichen, weissen, bimssteinartigen Masse aufgeschwellt. Auch in der Form von gesponnenem Glas findet man hier und da Schlacken, wenn durch irgend einen Zufall die Schlacke durch den Wind eines Gebläses in Fäden gezogen wird. Der Verfasser verdankt der Güte des Herrn Levick von den Blaina- und Crom-Celyn-Eisenwerken, sowie einigen preuss. Hütten sehr schöne Exemplare der Art.

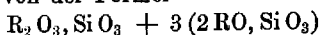
In Bezug auf die Sprödigkeit oder Zähigkeit verhalten sich die Schlacken sehr verschieden; im Allgemeinen sind sie um so zäher, je langsamer ihre Abkühlung vor sich gegangen ist, so wie z. B. das Glas seine Sprödigkeit grossentheils verliert, wenn es in den Zustand der Entglasung übergeht. Die obenerwähnte Schlacke von der Formel

<sup>1)</sup> Terreil, M. A; Compt. rend. T. XLV. p. 693. 1857.

<sup>2)</sup> Nach der obigen Analyse ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselerde zu dem der Base etwas grösser als 9 : 4.



zeichnet sich durch Sprödigkeit sowohl im krystallisirten als glasigen Zustande, eine andere krystallisirte, aber seltener vorkommende Schlacke aus denselben Oefen von der Formel



durch Zähigkeit aus. In beiden Formeln bedeutet  $R_2 O_3$  Thonerde und  $RO$  Kalk, Bittererde, Eisen- und Manganoxydul. Die letztere Schlacke hat der Verfasser nicht in glasigem Zustand gesehen. Um sich gepulverte Schlacke zu verschaffen, die man oft nöthig hat, ist das einfachste Auskunftsmittel, dass man der Schlacke, indem man sie in Wasser fließen lässt, den nöthigen Grad der Sprödigkeit ertheilt.

Die Farbe der Schlacken, wie sie gewöhnlich auftreten, ist grau, blau, grün, roth, braun, in verschiedenen Abschattirungen, selbst schwarz. Auch findet man ein und dieselbe Schlacke marmorartig mit verschiedenartigen Adern durchzogen, so dass man selbst an Verwendung derselben zu Ornamenten gedacht hat. Die schön blaue Farbe, welche man häufig bei Schlacken von Eisenhohöfen bemerkt, hat vielfach die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Kersten schrieb diese blaue Farbe sowohl als auch die sehr ähnliche Farbe, welche an den Zinkretorten in Schlesien vorkommt, dem Titanoxyd zu. Er wies dieses Oxyd in dem Material der Retorten nach und zeigte, dass Titansäure durch Darüberleiten von Zinkdampf in der Rothglühhitze eine blaue Farbe annimmt. Mischungen aus den näheren Bestandtheilen der Schlacken entwickelten, als sie geschmolzen wurden, an sich keine blaue Farbe; diese trat jedoch hervor, wenn man sie längere Zeit bei einer strengen Hitze mit Zusatz von Titansäure und Zink, Zinn oder Eisen im Schmelzen erhielt. Berzelius<sup>1)</sup>, welcher die Schmelzproben gesehen, erklärt den Versuch für entscheidend, dagegen macht Fournet geltend, dass gewisse sehr titanreiche Schlacken nicht blau, sondern im Innern grau und an der Oberfläche blassgelb sind, und dass andere Schlacken, in welchen man keinen Grund hatte, Titan anzunehmen, dennoch eine blaue Farbe besitzen. Er beobachtete ausserdem, dass grünes Flaschenglas, längere Zeit ohne zu schmelzen in der Rothglühhitze erhalten, undurchsichtig wird und eine den Schlacken ähnliche blaue Farbe annimmt; eine Beobachtung, mit welcher die Versuche des Verfassers übereinstimmen. Als Fournet, und vor ihm d'Artigues, aus so gefärbtem Glas dünne Plättchen schneiden liess, erschienen sie bei durchgehendem Licht lediglich von gelbgrüner Farbe. Auch zeigte Fournet, dass das Pulver von blauer Schlacke oder derartigem Glas lediglich eine schmutzig grüne Farbe besitzt. Berthier erhielt durch Schmelzen eines Silicats von Eisen und Thonerde ein Glas, welches im reflectirten Licht grün, beinahe schwarz, im durchfallenden Licht bernsteinfarbig erschien<sup>2)</sup>. Auf diese Thatsachen hin glaubte Fournet die blaue Färbung der Schlacke wie des Glases

<sup>1)</sup> Jahresbericht Bd. II, S. 97. 1841. — <sup>2)</sup> Traité des Essais T. I. p. 448.

durchaus einer und derselben Ursache, nämlich einer Aenderung in der Anordnung der Moleküle, zuschreiben zu müssen, welche zugleich die Undurchsichtigkeit des Glases veranlasst<sup>1)</sup>. Bontemps, ein Mann von grosser Erfahrung in der Fabrikation des Glases, besonders des gefärbten, schreibt die grüne Farbe des Farbenglases dem mit kohlenstoffhaltigen Materien verbundenen Eisenoxyd zu. Bei nicht sehr hoher Temperatur, wie sie z. B. in den bedeckten Flintglashäfen besteht, giebt das Eisenoxyd eine grüne, mehr ins Gelbe ziehende Farbe; während bei hoher Temperatur, wie bei den Tafelglasöfen, der Zusatz von etwas Eisenoxyd zu dem Satz dem Glas eine bläuliche Färbung ertheilt. Er erwähnt es ferner als eine, allen Flaschenglasmachern bekannte Erfahrung, dass wenn sich Glas in den Häfen abkühlt, es vor dem Eintritt der Entglasung undurchsichtig und blau wird. Er glaubt endlich aus seinen Erfahrungen schliessen zu dürfen, dass das Glas durch blosses Eisenoxyd nach einander alle Farben des Spectrums annehmen kann, sowie dass diese Farben mit steigender Temperatur in ihrer natürlichen Ordnung auftreten. Die Thonwaarenfabrikanten stellen mittelst Eisenoxyd bei gewissen Temperaturen ein ins Purpur ziehendes Roth, bei höheren Temperaturen ein Orange dar. Diese Temperaturen<sup>2)</sup> sind niedrig im Vergleich mit denen des Glasofens worin sich das Eisen, wie bemerkt, bei mässigen Hitzgraden grün, bei höheren blau färbt. Auch von Vanadium<sup>3)</sup> und von einer Bildung von Ultramarin hat man die blaue Farbe der Schlacken herleiten wollen. Vanadium mag zwar in vielen Schlacken enthalten sein, aber sein Zusammenhang mit der blauen Farbe ist nicht gehörig nachgewiesen; ebenso wird Ultramarinblau bei Temperaturen, bei welchen das ihm zu Grunde liegende Silicat von Natron und Thonerde schmilzt, längst zersetzt. — Alles zusammengenommen, scheint doch das Eisenoxyd die wesentliche Ursache der blauen Färbung der Schlacke zu sein. Mitunter fallen bei dem Hohofenprocess Schlacken von auffallend dunkler Farbe, so dass man sich geneigt fühlt, auf einen ungewöhnlichen Eisengehalt zu schliessen, allein die Analyse hat einen solchen keineswegs immer herausgestellt. Es hat einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass diese dunkle Farbe von Schwefel herrührt. In der grossen Londoner Industrieausstellung vom Jahre 1851 enthielt die französische Abtheilung einige Glasgefässe durch ihre intensiv schwarze Farbe ausgezeichnet, welche nach der Versicherung von Dumas lediglich durch Zusatz von Schwefel zum Satz erzeugt wird. Auch Berthier erhielt ein rothes Glas aus kieselurem Natron, dessen Farbe er einem Gehalt von Schwefelnatrium<sup>4)</sup> zuschrieb. Jedenfalls verdient dieses Verhalten des Schwefels oder der Schwefelmetalle weitere Untersuchung.

Manche Schlacken endlich besitzen die Eigenschaft, in Regenbogenfarben zu spielen, so wie man sie jetzt in gewissen Töpfereiartikeln hervorzubringen versteht. In gewissen, vorwiegend aus kieselurem Eisen-

<sup>1)</sup> *Traité des Essais* T. IV, p. 370. — <sup>2)</sup> G. Bontemps, *Phil. Magaz.* T. XXX, p. 439. 1849. — <sup>3)</sup> Kersten, *Annal. des mines* T. IV, Sér. II, p. 483. 1842. — <sup>4)</sup> *Tr. des Essais* T. I, p. 425.

oxydul bestehenden Schlacken, sieht man Krystalle von dreibasischem Silicat in der Grundmasse ausgeschieden, welche mit farbigen Streifen von grösster Deutlichkeit und Schönheit eingefasst sind.

**Schmelzbarkeit der Schlacken.** Das Verhalten der Schlacke bei der Schmelzung ist von grosser praktischer Wichtigkeit. Einige werden dünnflüssig wie Wasser, andere mehr oder weniger dickflüssig und zähe. Ein gewisser Grad von Zähigkeit ist besonders in den Fällen von Wichtigkeit, wo es sich darum handelt, die Schlacke von einer darunter befindlichen Metallmasse abziehen. Sind sie zu dünnflüssig, so läuft man Gefahr, dass mit der Schlacke auch Metall mit abfliesst; sind sie zu zähflüssig, so hindert dies eine gehörige Sammlung und Trennung des Metalls von der Schlacke. Bei der Verhüttung der Erze auf werthvollere Metalle, wie z. B. Kupfer und Zinn, ist ein besonderes Augenmerk darauf zu richten, dass in der Schlacke keine Metallkörner eingeschlossen bleiben. Ist dies der Fall, so wird die Schlacke als rein, im entgegengesetzten Fall als unrein bezeichnet.

Vor einigen Jahren hat der Verfasser und Smith Versuche über die Schmelzbarkeit von verschiedenen Mischungen von Kieselerde mit Kalk und Kieselerde mit Magnesia angestellt. Da gewöhnliche Thontiegel rasch angegriffen wurden, und dadurch die Genauigkeit der Versuche gefährdet schien, so wählte man mit Anthracitpulver gefütterte<sup>1)</sup> Graphittiegel, wie dies in ähnlicher Weise zu ähnlichen Zwecken Berthier gethan. Als Kieselerde nahm man feinen, weissen Sand der Glashütten, als Kalk gebrannten und gelöschten Carrarischen Marmor, der durch Erhitzen von seinem Hydratwasser befreit war. Diese Substanzen wurden in einem Mörser fein zerrieben und innigst vermischt. Zu den Versuchen diente ein Windofen von etwas mehr als 60 Fuss Zughöhe, worin man bei Anwendung von Anthracit leicht eine Temperatur vom Schmelzpunkt des Mangans erreichte.

No.	Nummern corresponden- den der Tabelle S. 33.	Formel	Verhält- niss des Sauerst. in Kalk und Kie- selerde	Angewendete Ge- wichtsmengen in Grains englisch		Zusammen- setzung des Ge- menges in Proc.	
				Kalk	Kiesel- erde	Kalk	Kiesel- erde
1	25	$3\text{CaO}, \text{SiO}_2$	1 : 1	1260	690	64,60	35,40
2	26	$3\text{CaO}, 2\text{SiO}_2$	1 : 2	1260	1380	47,72	52,28
3	—	$2\text{CaO}, \text{SiO}_2$	2 : 3	560	460	54,90	45,10
4	—	$9\text{CaO}, 4\text{SiO}_2$	3 : 4	1008	736	57,79	42,21
5	23	$6\text{CaO}, \text{SiO}_2$	2 : 1	896	245	78,50	21,50
6	—	$9\text{CaO}, 2\text{SiO}_2$	3 : 2	756	276	73,25	26,75
7	27	$\text{CaO}, \text{SiO}_2$	1 : 3	840	1380	37,83	62,17

<sup>1)</sup> Im Französischen *brasque* = Kohlenfutter der Tiegel.

Nr. 1. Während drei Stunden der Weissglühhitze ausgesetzt: ungeschmolzen. Gab bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure etwas Kieselgallerte. Im Sefström'schen Ofen eine Stunde lang weiter erhitzt: bis auf einige wenige dunkelgraue Theilchen am Boden des Tiegels ungeschmolzen. Ein Theil davon abermals drei Stunden der Weissglühhitze ausgesetzt, widerstand abermals der Schmelzung. Bei der Wiederholung des Versuchs mit 840 Gew.-Thln. Kalk und 460 Gew.-Thln. Kieselerde bei zweistündiger Weissglühhitze, ebenso bei vierstündiger Weissglühhitze keine Schmelzung.

Nr. 2. Zwei und eine halbe Stunde lang der Weissglühhitze ausgesetzt: wohlgeschmolzen; compact bis auf einige Höhlungen in der Mitte; Bruch glasig, nach unten zu leicht krystallinisch. Bei der Wiederholung des Versuchs in einem Cornwalltiegel bei zweistündiger Weissglühhitze schmolz der Tiegel mit der Mischung zusammen. In einen doppelten Tiegel eingesetzt, schmolz der innere Theil wie vorher zu einem klaren Glase. — Wiederholt mit 840 Kalk und 920 Kieselerde bei zwei Stunden Weissglühhitze: schmolz, oben Blasenräume mit undeutlichen Krystallbildungen, im unteren Theil vollständig krystallinischer Bruch. — Wiederholung mit denselben Quantitäten während einer Stunde Weissglühhitze: krystallisirt in dünnen, nach verschiedenen Richtungen gruppirten Tafeln; der Querbruch zeigte vom Mittelpunkt ausgehende, strahlenförmige Krystalle. Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist die des Wollastonit. In der Weissglühhitze zwei Stunden lang geschmolzen: compact und etwas krystallinisch. Wiederholung des Versuchs mit 840 Kalk und 690 Kieselerde vier und eine halbe Stunde lang in der Weissglühhitze: ungefähr eine Sechstel von der Mischung geschmolzen, von krystallinischem Bruch.

Nr. 4. Eine und eine Viertelstunde in der Weissglühhitze: unvollständig und in Klumpen geschmolzen, mit Blasenräumen und kleinen, unvollkommenen Krystallen. — Wiederholung mit 756 Kalk und 552 Kieselerde, zwei Stunden Weissglühhitze: nur ein kleiner Theil an dem Boden zu einer glasigen Schlacke geschmolzen. — Wiederholung mit den nämlichen Quantitäten, vier und eine halbe Stunde Weissglühhitze: nicht geschmolzen. — Wiederholung ebenso, zwei und eine halbe Stunde Weissglühhitze: nicht geschmolzen, leicht gesintert, aber sehr zerreiblich. — Wiederholung, zwei und eine halbe Stunde Weissglühhitze: ungefähr ein Drittel vom Boden aus geschmolzen; compact mit krystallinischem Bruch.

Nr. 5. Eine und eine halbe Stunde weiss geglüht, ungeschmolzen; eben so bei der Wiederholung nach zwei Stunden Schmelzung in der Weissglühhitze.

Nr. 6. Wie Nr. 5, zweimal wiederholt ebenso.

Nr. 7. Eine Stunde zwanzig Minuten Weissglühhitze: ungefähr zwei Drittel zu einer dichten glasigen Schlacke geschmolzen. Im oberen Theil kleine Höhlungen mit Krystallen; die Oberfläche ungeflossen. — Wiederholung zwei und eine halbe Stunde Weissglühhitze: ungeschmolzen; weitere fünf Stunden Weissglühhitze: ungefähr die Hälfte zu einer porösen, kry-

stallinischen Masse geschmolzen, der Rest ungeschmolzen, aber zusammengebacken. — Wiederholung: nach drei Stunden ungeschmolzen; nach weiteren zwei und dreiviertel Stunden gut geschmolzen, compact, mit kleinen Blasenräumen an der Oberfläche.

Bei der zweiten Versuchsreihe verschaffte man sich die Magnesia durch Glühen des kohlensauen Salzes.

No.	Nummern correspondirend denen der Tabelle S. 33.	Formel	Verhältniss des Sauerstoffs der Bittererde und Kieselerde	Angewendete Gewichtsmengen in Grains englisch		Zusammensetzung des Gemenges in Proc.	
				Bittererde	Kalk	Bittererde	Kalk
1	30	$3\text{MgO}, \text{SiO}_3$	1 : 1	756	552	57,79	42,21
2	31	$3\text{MgO}, 2\text{SiO}_3$	1 : 2	„	1104	40,64	59,36
3	—	$2\text{MgO}, \text{SiO}_3$	2 : 3	„	828	47,72	52,28
4	—	$9\text{MgO}, 4\text{SiO}_3$	3 : 4	„	736	50,67	49,33
5	29	$6\text{MgO}, \text{SiO}_3$	2 : 1	„	276	73,25	26,75
6	—	$9\text{MgO}, 2\text{SiO}_3$	3 : 2	„	368	67,25	32,75
7	32	$\text{MgO}, \text{SiO}_3$	1 : 3	„	1656	31,34	68,66

Nr. 1. Zwei Stunden Weissglühhitze: unvollständig zu einer weissen, harten, porösen, etwas krystallinischen Masse geschmolzen.

Nr. 2. Eine Stunde Weissglühhitze: etwa ein Sechstel der Mischung am Boden zu einer harten krystallinischen Masse, der Rest unvollständig geschmolzen, hart, krystallinisch, nach der Oberfläche nur gefrittet. Mit demselben Tiegel zwei weitere Stunden in der Weissglühhitze: der obere Theil besser, obwohl weniger gut als der untere geschmolzen.

Nr. 3. Zwei Stunden in der Weissglühhitze: geschmolzen, compact, Blasenräume in der Mitte, Bruch krystallinisch.

Nr. 4. Zwei Stunden Weissglühhitze: hart, porös, mit Spuren von Krystallen.

Nr. 5. Ebenso: gefrittet.

Nr. 6. Ebenso: geschmolzen, weitporig.

Nr. 7. Ebenso: geschmolzen, hart, poröse, etwas krystallinisch.

Die nachstehende tabellarische Uebersicht giebt die umfassenden Versuche von Berthier über die Schmelzbarkeit von Gemischen aus Kieselerde und verschiedenen Basen. Bei der Beschreibung von der Beschaffenheit der Schmelzproducte hat man so viel wie möglich die scharfe Bezeichnungsweise Berthier's beizubehalten gesucht.

Nr.	Formel	Kali	Natron	Baryt	Strontian	Kalk	Bittererde	Eisenoxydul	Mangan- oxydul	Thonerde	Kieselerde
1.	KO, SiO <sub>3</sub>	50,5	—	—	—	—	—	—	—	—	49,5
2.	KO, 2 SiO <sub>3</sub>	33,8	—	—	—	—	—	—	—	—	66,2
3.	KO, 3 SiO <sub>3</sub>	25,4	—	—	—	—	—	—	—	—	74,6
4.	KO, 4 SiO <sub>3</sub>	20,3	—	—	—	—	—	—	—	—	79,7
5.	KO, 6 SiO <sub>3</sub>	14,3	—	—	—	—	—	—	—	—	85,7
6.	KO, 10 SiO <sub>3</sub>	9,0	—	—	—	—	—	—	—	—	91,0
7.	NaO, SiO <sub>3</sub>	—	40,2	—	—	—	—	—	—	—	59,8
8.	NaO, 2 SiO <sub>3</sub>	—	25,2	—	—	—	—	—	—	—	74,8
9.	NaO, 3 SiO <sub>3</sub>	—	18,3	—	—	—	—	—	—	—	81,7
10.	NaO, 4 SiO <sub>3</sub>	—	14,4	—	—	—	—	—	—	—	85,6
11.	NaO, 6 SiO <sub>3</sub>	—	9,9	—	—	—	—	—	—	—	90,1
12.	NaO, 8 SiO <sub>3</sub>	—	7,6	—	—	—	—	—	—	—	92,4
13.	NaO, 10 SiO <sub>3</sub>	—	6,2	—	—	—	—	—	—	—	93,8
14.	3 BaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	82,3	—	—	—	—	—	—	17,2
15.	3 BaO, 2 SiO <sub>3</sub>	—	—	70,7	—	—	—	—	—	—	29,3
16.	BaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	61,6	—	—	—	—	—	—	38,4
17.	BaO, 2 SiO <sub>3</sub>	—	—	44,5	—	—	—	—	—	—	55,5
18.	BaO, 3 SiO <sub>3</sub>	—	—	34,8	—	—	—	—	—	—	65,2
19.	BaO, 4 SiO <sub>3</sub>	—	—	28,5	—	—	—	—	—	—	71,5
20.	3 SrO, 4 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	44,9	—	—	—	—	—	55,1
21.	SrO, 3 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	26,5	—	—	—	—	—	73,4
22.	12 CaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	88,5	—	—	—	—	11,5
23.	6 CaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	78,0	—	—	—	—	22,0
24.	4 CaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	70,3	—	—	—	—	29,7
25.	3 CaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	64,2	—	—	—	—	35,8
26.	3 CaO, 2 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	47,2	—	—	—	—	52,8
27.	CaO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	37,8	—	—	—	—	62,2
28.	3 CaO, 4 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	24,4	—	—	—	—	75,6
29.	6 MgO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	72,2	—	—	—	27,8
30.	3 MgO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	56,5	—	—	—	43,5
31.	3 MgO, 2 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	40,1	—	—	—	59,9
32.	MgO, SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	30,0	—	—	—	70,0
33.	2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	64,3	35,7
34.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	52,6	47,4
35.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	35,7	64,3
36.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	27,0	73,0
37.	KO, NaO, 10 SiO <sub>3</sub>	8,7	5,8	—	—	—	—	—	—	—	85,5
38.	KO, NaO, 20 SiO <sub>3</sub>	4,7	2,9	—	—	—	—	—	—	—	92,4
39.	KO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 SiO <sub>3</sub>	16,3	—	—	—	—	—	—	—	17,7	65,9
40.	NaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 SiO <sub>3</sub>	—	11,4	—	—	—	—	—	—	18,8	69,7
41.	3 KO, 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 22 SiO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	16,2	73,0
42.	BaO, 11 CaO, 8 SiO <sub>3</sub>	—	—	10,0	—	41,4	—	—	—	—	48,6
43.	BaO, 5 CaO, 8 SiO <sub>3</sub>	—	—	24,8	—	12,1	—	—	—	—	63,1

Nr.	Formel	Kali	Natron	Baryt	Strontian	Kalk	Bittererde	Eisenoxydul	Mangan- oxydul	Thonerde	Kieselerde
44.	3 Ba O, 6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 14 Si O <sub>3</sub>	—	—	19,0	—	—	—	—	—	26,0	55,0
45.	3 Ba O, 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12 Si O <sub>3</sub>	—	—	22,7	—	—	—	—	—	20,3	57,0
46.	3 Ca O, 3 Mg O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	35,5	25,5	—	—	—	39,0
47.	3 Ca O, 3 Mg O, 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	25,3	18,3	—	—	—	56,4
48.	Ca O, 2 Mg O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	17,3	25,2	—	—	—	57,5
49.	2 Ca O, Mg O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	33,5	12,1	—	—	—	54,4
50.	Ca O, 3 Mg O, 3 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	9,3	20,3	—	—	—	70,4
51.	Ca O, Mg O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	19,8	14,0	—	—	—	66,2
52.	2 Ca O, Mg O, 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	21,2	7,7	—	—	—	71,1
53.	Ca O, 2 Mg O, 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	10,9	15,8	—	—	—	73,3
54.	3 Ca O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	46,3	—	—	—	27,8	25,9
55.	3 Ca O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	36,8	—	—	—	22,0	41,0
56.	3 Ca O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	26,1	—	—	—	15,7	58,2
57.	3 Ca O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	20,2	—	—	—	12,1	67,7
58.	3 Ca O, 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	26,0	—	—	—	31,3	43,7
59.	3 Ca O, 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	19,9	—	—	—	35,8	44,3
60.	Ca O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	10,5	—	—	—	19,0	70,5
61.	6 Ca O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	47,3	—	—	—	14,2	38,4
62.	—	—	—	—	—	60,0	—	—	—	13,5	26,5
63.	—	—	—	—	—	52,8	—	—	—	16,0	31,2
64.	—	—	—	—	—	48,3	—	—	—	17,6	34,1
65.	—	—	—	—	—	60,0	—	—	—	6,7	33,3
66.	3 Mg O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	29,8	—	—	24,8	45,9
67.	3 Mg O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	20,0	—	—	17,0	63,0
68.	6 Fe O, Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	82,0	—	—	18,0
69.	3 Fe O, Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	69,0	—	—	31,0
70.	3 Fe O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	52,5	—	—	47,5
71.	Fe O, Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	42,5	—	—	57,5
72.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	Eisen- oxyd 62,3	—	—	37,7
73.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	45,3	—	—	54,7
74.	3 Fe O, 3 Ca O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	29,9	—	Eisen- oxydul 36,4	—	—	33,7
75.	2 Fe O, Ca O, Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	19,6	—	47,5	—	—	32,9
76.	3 Fe O, 3 Ca O, 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	22,0	—	28,0	—	—	50,0
77.	3 Fe O, 12 Mg O, 5 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	42,2	17,5	—	—	40,3
78.	3 Fe O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	42,0	—	20,4	37,6
79.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Ca O, 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	33,3	—	Eisen- oxyd 30,6	—	—	36,1
80.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	38,8	—	25,5	35,7
81.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	24,0	—	16,0	60,0
82.	6 Mn O, Si O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	82,0	—	18,0



Nr.	Formel	Kali	Natron	Baryt	Strontian	Kalk	Bittererde	Eisenoxydul	Mangan- oxydul	Thonerde	Kieselerde
83.	$3 \text{ Mn O}, \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	66,2	—	33,8
84.	$3 \text{ Mn O}, 2 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	53,4	—	46,6
85.	$3 \text{ Mn O}, 4 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	36,0	—	64,0
86.	$3 \text{ Mn O}, 3 \text{ Ca O}, 4 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	23,6	—	—	26,7	—	49,7
87.	$\text{Mn O}, 2 \text{ Ca O}, 2 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	30,6	—	—	19,6	—	49,8
88.	$4 \text{ Mn O}, 4 \text{ Ca O}, 6 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	20,8	—	—	26,8	—	52,4
89.	$\text{Mn O}, 2 \text{ Ca O}, 3 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	24,0	—	—	15,5	—	60,5
90.	$3 \text{ Mn O}, 12 \text{ Ca O}, 22 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	22,3	—	—	7,1	—	70,6
91.	$3 \text{ Mn O}, 3 \text{ Mg O}, 2 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	22,7	—	41,2	—	36,1
92.	$3 \text{ Mn O}, 3 \text{ Mg O}, 4 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	17,0	—	30,4	—	52,6
93.	$2 \text{ Mn O}, \text{ Mg O}, 2 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	11,1	—	40,0	—	48,9
94.	$3 \text{ Mn O}, 2 \text{ Al}_2 \text{ O}_3, 4 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	27,5	25,8	46,7
95.	$3 \text{ Mn O}, 12 \text{ Ca O}, 22 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	19,0	23,3	57,0
96.	$3 \text{ Fe O}, 3 \text{ Mn O}, 4 \text{ Si O}_3$	—	—	—	—	—	Eisen- oxydul 26,0	—	27,0	—	47,0

Bemerkungen zur vorstehenden Tabelle.

B. bedeutet Berthier.

G. f. bedeutet geschmolzen in einem Windofen, welcher in zwei Stunden eine Hitze von 150° Wedgwood (Pyr.) erzeugt.

S. bedeutet geschmolzen im Porzellanofen zu Sèvres bei ungefähr 140° Pyr. — Da die Veröffentlichung der Berthier'schen Versuche ins Jahr 1834 fällt, so sind die ihm zu Grunde gelegten Atomgewichte die damals geltenden Berzelius'schen.

Nr. 1. 2. 3. 4. Durchscheinendes, einige Blasen enthaltendes Glas. Bei 50° Pyr. wird die Kieselerde mit 3 Thln. Kali oder Natron vollständig verflüssigt; bei 150° Pyr. genügt dazu eine sehr kleine Quantität Alkali (B.).

Nr. 5. Durchsichtiges, farbloses, aber sehr blasiges Glas (B.).

Nr. 6. Durchsichtiges, aber schlackenartiges Glas, welches denselben Raum einnahm, wie die angewendete Kieselerde (B.).

Nr. 7. 8. 9. 10. Durchsichtiges, dichtes, blasiges Glas (B.).

Nr. 11. 12. Durchsichtiges, sehr blasiges Glas (B.).

Nr. 13. Weisses, schlackenartiger, etwas durchscheinender Email; keine Schwindung der Ingredienzien (B.).

Nr. 14. (G. f. und S.) Zusammengebacken, beginnende Schmelzung (B.).

Nr. 15. (S.) Dichte, an der Oberfläche etwas blasige Masse, Bruch schiefrig, wachsartig (B.).

Nr. 16. (S.) Die geschmolzene Masse blasenfrei, weich, von krystallinischem Bruch, die Splitter durchscheinend, glänzend (B.).

Nr. 17. 18. (S.) Dicht, durchscheinend, dichter, etwas wachsartiger Bruch (B.).

Nr. 19. (G. f.) Weisser, poröser, harter Émail, kaum durchscheinend, unvollkommene Schmelzung (B.). Aus Sand und natürlichem kohlensauren Baryt geschmolzen.

Nr. 20. (G. f.) Weisser, dichter, blasenfreier Email, in Masse kaum an den Kanten, sonst an einigen Punkten durchscheinend; Bruch schwachmuschlig, etwas glänzend (B.).

Nr. 21. (G. f.) Schwach emailartig, schlackenartig, schwammig, porös, etwas durchscheinend; keine Schmelzung (B.). Aus Sand und künstlichem kohlensauren Strontian geschmolzen.

Nr. 22. 23. 24. Pulvrig (B.).

Nr. 25. Theils schlackig, theils pulvrig, beginnender Fluss (B.).

Nr. 26. (S.) Etwas blasig, steiniges Ansehen, körniger Bruch; in den Blasenräumen sehr kleine, aber deutliche und glänzende Krystalle (B.). — (G. f.) Nach einstündiger Schmelzung schlackig, halbglassig. Nach zweistündiger Schmelzung theils dicht, theils blasig durchscheinend; wachsiger, etwas glänzender Bruch (B.). Formel die des Tafelspaths oder des Wollastonit.

Nr. 27. (S.) Schlackig, schön weiss, durchscheinend wie Porzellan; Bruch uneben, feinkörnig; ritzt Glas (B.).

Nr. 28. (S.) Schlackig, durchscheinend, mürbe, zwischen den Fingern zerreiblich. — (G. f.) Durchsichtiges, poröses Glas (B.).

Nr. 29. 30. (S.) Dicht; obwohl wenig fest und leicht zu zerbrechen, doch Glas ritzend; Bruch uneben, körnig, matt; Säuren scheiden Kiesegallerte ab, mithin sind die Bestandtheile in Verbindung getreten, obwohl nicht einmal Erweichung eintrat (B.).

Nr. 31. (G. f.) Stark zusammengebacken, steinig, sehr hart, etwas porös; Bruch körnig, fast glatt. Erweichung ohne Schmelzung (B.).

Nr. 32. (S.) Fest, zähe, Glas ritzend; Bruch derb, steinig, matt, voll runder Blasenräume. Beginnende Schmelzung (B.).

Nr. 33. 34. (S.) Zusammengebacken (B.).

Nr. 35. (S.) Stark zusammengebacken, derb, steiniger, matter Bruch (B.).

Nr. 36. (G. f.) Derb; Bruch steinig, etwas durchscheinend (B.). Aus Sand und geglühter schwefelsaurer Thonerde.

Nr. 37. Homogenes, durchsichtiges, hier und da blasiges Glas (B.).

Nr. 38. Durchsichtiges, homogenes Glas, durch und durch mit zahllosen kleinen Bläschen (B.).

Nr. 39. 40. (S. und G. f.) Durchsichtiges Glas, blasig wie Nr. 38. Die Zusammensetzung Nr. 39 entspricht dem Orthoklas, Nr. 40 dem Oligoklas (B.).

Nr. 41. (S.) Porzellan glasur von Sèvres, schmilzt auf dem Porzellan-scherben zu einem farblosen Email, in kohlengefüttertem Tiegel zu einem grobblasigen Glas (B.).

Nr. 42. (G. f.) Dicht, blasenfrei, durchsichtig; Bruch nach der einen Richtung blättrig, nach der andern Richtung uneben, schiefrig (B.).

Nr. 43. (G. f.) Dicht, blasenfrei, durchsichtig; Bruch grossmuschlig, glänzend, dem schönsten Chalcedon ähnlich (B.).

Nr. 44. 45. (S.) Dicht, blasenfrei; Bruch eben, durchscheinend, an einigen Stellen glasig, nicht krystallinisch; Nr. 44 entspricht dem Har-motom (B.).

Nr. 46. (S.) Dicht, mit einem feingeschlossenen Korn, dünne Splitter, durchscheinend (B.).

Nr. 47. (S.) Leicht zu einer dichten, blättrigen Masse mit langen Tafeln, oder prismatischen Nadeln zusammenschmelzend. Die Oberfläche durch die Krystallbildung uneben. Bei einigen Versuchen die Blasen-räume mit einige Millimeter breiten, schönen, durchsichtigen Kry-stallen. Die Masse ist zuweilen statt blättrig von dem Gefüge des weissen Zuckers, aber niemals glasig. Entspricht dem Augit oder Py-roxene (B.). Bei Zusatz von 6 Proc. Flussspath bestand die Masse aus grossen, lückig gefügten, durchsichtigen, etwas ins Grüne ziehenden, schönen, 2 bis 3 Centim. langen und mehrere Millimeter breiten, scharf ausgebildeten Krystallen. Um die Bildung der Krystalle aus einem in der Hitze flüs-sigen Menstruum zu befördern, versuchte man den Zusatz von 30 Proc. Chlornatrium. Bei der Behandlung des Schmelzproducts mit Wasser ent-zog dieses Chlorcalcium und hinterliess zwar scharf ausgebildete, aber doch äusserst kleine Krystalle. — Geschmolzener Augit zeigt nach dem Erkalten zwar zuweilen ein zuckerartiges Gefüge, erscheint aber meist dicht und glasig, niemals in Krystallen (B.). In demselben Sinne wie Berthier hier das Kochsalz, hat bekanntlich Ebelmen mit grossem Vortheil Borsäure und Borax angewendet.

Nr. 48. (S.) Dichte, blasenfreie, steinige, durchscheinende, durchaus nicht gläserne Masse. Bruch krystallinisch, aber nicht in dem Grade wie bei Augit.

Nr. 49. (S.) Dicht, blasenfrei, milchweiss, kaum durchscheinend, fast durch die ganze Masse aus Prismen bestehend, aber nicht so gut aus-gebildet als bei 47 (B.).

Nr. 50. (S.) Mit 30 Proc. Chlorcalcium geschmolzen. dichte, weisse, krystallinische Masse wie Carraramarmor. Bei Behandlung mit Wasser legte dieses eine stark blättrige Structur, hier und da auch perlweisse, verschieden gruppirte Prismen, aber ohne Endflächen, bloss. Mit 3,3 Proc. Flussspath geschmolzen (S.), entstand eine dichte, sehr harte, krystallinische Masse aus unmessbaren Nadeln (B.).

Nr. 51. (S.) Mit schlackenartiger Oberfläche im Innern dicht; Bruch uneben, körnig, undurchsichtig; wurde nicht recht flüssig (B.).

Nr. 52. (S.) Dichte, blasenfreie, harte, zähe, undurchsichtige, steinige Masse; Bruch uneben, nicht krystallinisch (B.).

Nr. 53. (S.) Durchscheinend, etwas blasig; etwas körnig, hier und da krystallinisch (B.).

Nr. 54. (S.) In den Blasenräumen körniges Pulver, also wohl sehr unvollständige Schmelzung (B.).

Nr. 55. (S.) Vollkommen geschmolzen, porzellanweiss, undurchsichtig; Bruch uneben, matt, hier und da krystallinische Körner, aber ohne erkenn-

bare Granatform. Mit 7,5 Proc. Flussspath geschmolzen (S.). Dicht, blasenfrei, an manchen Stellen glasig, durchsichtig, an anderen wachstartig durchscheinend, nirgend krystallinisch. Mit Chlorcalcium geschmolzen eine dichte Masse, welche erst nach der Behandlung mit Wasser eine Menge von kleinen, sehr glänzenden Krystallen zeigte (B.).

Mit dem gleichen Gewicht Chlorbarium geschmolzen, erschien die Masse schwach krystallinisch, wie weisser Marmor, aber selbst nach dem Auswaschen keine regelmässigen Krystalle.

Nr. 56. (S.) Dicht, blasenfrei, schwach durchscheinend, weiss, feinkörnig und blättrig. Sehr leicht flüssig, bei rascher Abkühlung glasig (B.).

Nr. 57. (S.) Steinig, mit Blasenräumen; Bruch uneben, körnig, undurchsichtig, sehr schön weiss (B.).

Nr. 58. (S.) Dicht, blasenfrei; Bruch uneben, körnig, undurchsichtig ohne Spur von Krystallisation (B.).

Nr. 59. (S.) Undurchsichtig, grossblasig; Bruch uneben, körnig, matt, ohne Spur von Krystallisation (B.).

Nr. 60. (S.) Dicht, steinig, undurchsichtig mit Muschelbruch; das Korn krystallinisch (B.).

Nr. 61. (S.) Dicht, blasenfrei, sehr zähe; Bruch uneben, Splitter durchscheinend, nicht krystallinisch, derbem Quarz ähnlich (B.). Der Zusammensetzung nach identisch mit der Schlacke (S. 24).

Nr. 62. (G. f.) Blieb pulvrig (B.).

Nr. 63. (G. f.) Steinig, zähe an der Oberfläche, im Innern pulvrig (B.).

Nr. 64. (G. f.) Dicht, blasenfrei, sehr zähe; Bruch wachstartig, etwas durchscheinend (B.).

Nr. 65. (G. f.) Wie Nr. 64 (B.).

Nr. 66. (S.) Dicht, steinig, undurchsichtig; Bruch eben, auch uneben, schwach durchscheinend (B.).

Nr. 67. (S.) Wie Nr. 66, auch ebensogut geflossen; Bruch uneben, matt (B.).

Nr. 68. Blasig, Blasenräume mit mikroskopischen Krystallen; Bruch körnig, hier und da krystallinisch (B.).

Nr. 69. Sehr leichtflüssig; blättrig mit grossen Spaltungsflächen, sehr glänzend, tief olivengrün. Oberfläche mit Andeutung von Krystallen (B.). Sehr geneigt, die Tiegel zu durchlöchern. Bildet sich häufig in schönen Krystallen, in den Fein- und Puddelschlacken. Ist als Olivin zu betrachten, worin die Bittererde ganz durch Eisenoxydul vertreten ist.

Nr. 70. Dicht; Bruch uneben, hier und da krystallinisch; blass olivengrün ins Blaue (B.).

Nr. 71. Dichte, homogene Masse; Bruch uneben oder muschlig, glänzend, undurchsichtig, olivengrün ins Graue; nicht magnetisch. Durchlöcherte den Thontiegel nicht (B.). Man bediente sich übrigens eiserner, in thönerne eingesetzter Tiegel.

Nr. 72. 73. Die Mischung zeigte keine Schwindung; es trat keine Verbindung ein. Die Masse war zähe, tiefgrau, magnetisch; sie gab ein

rothes Pulver, worin sich Körnchen von Eisenoxyd mit Metallglanz unterscheiden liessen; wahrscheinlich Magneteisen durch Reduction der Ofengase (B.).

Nr. 74. Dicht, mit sehr glänzenden Spaltungsflächen. An der Oberfläche strahlenförmig krystallinisch (B.).

Nr. 75. Dicht, blasenfrei, sehr magnetisch; Bruch uneben, glasig oder strahlig krystallinisch (B.).

Nr. 76. Wie 75 (B.).

Nr. 77. Völlig geschmolzen, porös, undurchsichtig, nicht krystallinisch (B.).

Nr. 78. Im Thontiegel zu einer dichten, blasenfreien, höchst zähen Masse zusammengeschmolzen; Bruch etwas muschlig, wachsig; durchscheinend an den Kanten. Im zurückgeworfenen Licht grünschwarz, im durchgehenden Licht von der Farbe des Colophoniums; kaum magnetisch; obwohl sehr dünnflüssig, doch den Tiegel nicht angreifend (B.).

Nr. 79. Im Thontiegel zu einem dichten, schwarzen Glas geschmolzen. Bruch grossmuschelig, sehr glänzend. Kaum an den Kanten mit gelbbrauner Farbe durchsichtig. Nicht magnetisch; hatte den Tiegel durchlöchert (B.).

Nr. 80. Wohl nur teigartig geschmolzen, eine grosse Höhlung in der Mitte und grauschwarz. Bruch uneben, undurchsichtig, griff den Tiegel nicht an (B.).

Nr. 81. Vollständig geschmolzen zu einem glänzend schwarzen, sehr harten und zähen, etwas blasigen Glas; Bruch muschlig, mattglänzend, völlig undurchsichtig; Pulver schwarz, nicht roth, sehr magnetisch, griff den Tiegel nicht an (B.).

Nr. 82. (S.) Dicht, mattgrün; Bruch etwas blättrig, sehr brüchig, hier und da braunes Manganoxyd erkennbar; beim Anhauchen nach Wasserstoff riechend, jedoch ohne nachweisbare Metallkörner (B.).

Nr. 83. (S.) Dicht, blasenfrei, ohne alles glasige Ansehen, graugrün, fettglänzend, stark durchscheinend, nach verschiedenen Richtungen spaltbar, in grossen, glänzenden Tafeln, von der Form des Olivins (G. f.). Olivengrün, fast undurchscheinend, in der Mitte eine grosse Höhlung, worin etwas Manganmetall ( $\frac{1}{200}$  des Gesamtgewichts) (B.).

Nr. 84. (S.) Blass, fleischroth, fast undurchsichtig, blasenfrei, blättrig, mit grossen glänzenden Tafeln (B.).

Nr. 85. (S.) Schlackenartig, mit Blasenräumen, daher zwischen den Fingern zerdrückbar, aber hart, leicht Glas ritzend; Bruch körnig, matt, hier und da blättrig, undurchsichtig, aussen grün, innen semmelfarbig; wohl nur erweicht.

Nr. 86. (S.) Völlig geschmolzen, hellgrau, schwach durchscheinend: Bruch uneben, wachsig, mit Andeutung von Krystallisation (G. f.), dicht, blasenfrei; Bruch grossmuschlig, mattglänzend, durchsichtig, von Rauchfarbe (Couleur enfumée) (B.).

Nr. 87. (S.) Dicht, blasenfrei, farblos, ins Olivenfarbige, stark durchscheinend, perlglänzend; Bruch grünblättrig, aus deutlichen Prismen (B.).

Nr. 88. (S.) Dicht, schwach durchscheinend, spargelgrün bis gelblond, sehr blättrig, Blätter gewunden (B.).

Nr. 89. (S.) Sehr gut geschmolzen, zerbrechlich, grossblättrig, sehr durchscheinend, grünlich (B.).

Nr. 90. (S.) Schlackenartig, äusserlich grau, dicht, etwas blasig, Bruch blättrig bis schuppig, weiss, glänzend und durchscheinend (B.).

Nr. 91. (S.) Masse dicht, gänzlich blasenfrei, hellgrau, Bruch steinig, matt (B.).

Nr. 92. (S.) Wie Nr. 91. Bruch blättrig, Tafeln, glänzend und durchscheinend; Masse bei einem andern Versuch schlackig, mit Blasen, kaum durchscheinend (B.).

Nr. 93. (S.) Dicht, blasenfrei, grau, etwas ins Grüne, schwach durchscheinend, Bruch uneben, wachsartig, hier und da mikroskopische krystallinische Theilchen (B.).

Nr. 94. (S.) Dicht, blasenfrei; Bruch rauh, glasig, mattglänzend, hellolivengrün; an anderen Stellen körnig, grau, undurchsichtig, sehr zähe, nicht krystallinisch (B.).

Nr. 95. (G. f.) Dicht, fast blasenfrei; Bruch glasig glänzend, olivengrün; kaum durchscheinend, wohl nur teigartig erweicht (B.).

Nr. 96. Im Eisentiegel; gut geflossen, homogen, sehr blasig, Bruch uneben, matt, steinig, sehr hellgrau, nicht krystallinisch (B.).

Berthier zog aus seinen Versuchen die nachstehenden Hauptfolgerungen:

1. Bei gleichem Gewicht ist Natron ein kräftigeres Flussmittel als Kali.

2. Alkalisilicate, rasch oder langsam abgekühlt, sind stets von glas-, nie von steinartiger Beschaffenheit, ohne Spur von Krystallisation.

3. Von den Verbindungen des Baryts mit der Kieselerde sind nur diejenigen gut schmelzbar, welche zwischen  $3 \text{ Ba O}$ ,  $2 \text{ Si O}_2$  und  $\text{Ba O}$ ,  $4 \text{ Si O}_2$  in der Mitte liegen.

4. Strontian ist ein schwächeres Flussmittel als Baryt.

5. Selbst bei den höchsten Ofentemperaturen ist kein Thonerdesilicat schmelzbar, aber einige fangen an zu erweichen, und alle backen mehr oder weniger zusammen, besonders  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$ ,  $2 \text{ Si O}_2$  und  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$ ,  $3 \text{ Si O}_2$ ; sowohl bei wachsendem Thonerde- als bei wachsendem Kieselerdegehalt werden sie feuerbeständiger.

6. Alkalien, alkalische Erden und Erden sind um so stärkere Flussmittel, je stärkere Basen sie sind. Bekanntlich folgt ihre Löslichkeit in Wasser derselben Ordnung.

7. Die Schmelzbarkeit der einfachen Silicate steht im Verhältniss zur Kraft der Metalloxyde als Salzbase, natürlich nur innerhalb ein und derselben Classe, z. B. der Alkalien, der Erden, der alkalischen Erden

und der Metalloxyde im engeren Sinne. So wirkt Bleioxyd, welches von Baryt aus all seinen Verbindungen ausgeschieden wird, weit leichtflüssiger, als dieser. Jene Regel lässt sich indessen nicht ganz consequent durchführen, denn Zinkoxyd z. B., obwohl eine starke Base, giebt ein strengflüssiges, während Eisen ein leichtflüssiges Silicat giebt.

8. Die Schmelzbarkeit einfacher Silicate scheint von drei Bedingungen abzuhängen, nämlich: von der Schmelzbarkeit der Basis selbst, von dem Grade ihrer chemischen Verwandtschaft, und von der Gewichtsmenge, mit welcher es in die Verbindung eingeht.

9. Die Schmelzbarkeit zusammengesetzter Silicate hängt zunächst von den einfachen Silicaten ab, woraus sie bestehen. Ein für sich unschmelzbares Silicat lässt sich jederzeit in Verbindung mit leichtflüssigen Silicaten schmelzen. Es scheint sogar die Schmelzbarkeit zusammengesetzter Silicate grösser als die mittlere Schmelzbarkeit der einfachen Silicate, woraus sie bestehen; oder, was dasselbe ist, viele unschmelzbare oder schwerschmelzbare Silicate verbinden sich zu leichtschmelzbaren Doppelsilicaten, so z. B. das Silicat von Kalk und Bittererde, Kalk und Thonerde etc.

10. Am kräftigsten wirken die Alkalien als Bestandtheil auf die Leichtflüssigkeit zusammengesetzter Silicate. Es ist bemerkenswerth, dass Silicate von einigem Gehalt an Alkali bei langsamer Abkühlung eine gläserige Beschaffenheit behalten und nicht eine steinige oder krystallinische, wie die meisten anderen Silicate.

11. Ein Gemenge von Kali und Natron ist ein stärkeres Flussmittel als jedes dieser Alkalien einzeln genommen.

12. Erhitzt man ein einfaches oder zusammengesetztes, eine grössere Menge von Alkali enthaltendes Silicat, mit einem nichtflüchtigen und nichtreducirbaren Metalloxyd, so wird stets ein Theil des Alkalis frei und verflüchtigt. Als man 15 Gramme kieselsaures Natron (worin 10,35 Kieselerde und 4,65 Natron) mit 5,6 Kalk erhitzte, so wog das Schmelzproduct nur 19,2 und hatten sich mithin 1,4 Natron verflüchtigt. Jenes Product war dicht, ohne Blasen, undurchsichtig, mit steinigem Bruch, etwas glänzend. Es unterliegt keinem Zweifel, dass in derselben Weise Verflüchtigung von Alkali in den Hohöfen stattfindet.

13. Thon jeder Art schmilzt mit seinem halben Gewicht kohlensaurem Natron oder Kali bei 150°Pyr. zu einem Glas; dabei pflegt sich stets ein Theil des Alkalis in die Wände des Tiegels zu ziehen, so dass nur ungefähr 12 bis 15 Proc. in das Schmelzproduct übergehen.

14. Kalk, der für sich un- oder schwerschmelzbare Silicate bildet, giebt mit sehr vielen, ebenfalls schwerflüssigen Silicaten leichtflüssige Verbindungen.

15. Bei den Verbindungen der Kieselerde mit Kalk und Thonerde kommt der höchste Grad von Leichtflüssigkeit denjenigen zu, bei welchen der Sauerstoff der Kieselerde doppelt, bis zu denjenigen, bei welchen er halb so gross ist, als der Sauerstoff der Basen zusammengekommen.

Zwischen diesen Grenzen sind die Verbindungen um so schmelzbarer, je mehr sich das Verhältniss der beiden Basen dem von  $6 \text{ CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nähert. Sie schmelzen noch bei dem Verhältniss  $3 \text{ CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber schon sehr schwer bei dem Verhältniss  $3 \text{ CaO}$ ,  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Da die Zusammensetzung der an Thonerde reichsten Thone der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2 \text{ SiO}_3$  entspricht, so müssen sie natürlich durch einen Zusatz von Kalk im Verhältniss von  $3 \text{ CaO}$  bis  $6 \text{ CaO}$  gut in Fluss kommen, noch besser, wenn neben dem Kalk noch Kieselerde in dem Verhältniss von  $\text{SiO}_3$  bis  $4 \text{ SiO}_3$  zugesetzt wird. In den meisten Fällen macht jedoch der Gehalt der Thone an freier Kieselerde diesen Zusatz überflüssig. Durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichts kohlen sauren Kalk können alle Thone zu einer Masse geschmolzen werden, welche dünnflüssig genug ist, um Metallkörner zu Boden sinken zu lassen. Die Schmelzbarkeit wächst natürlich, wenn man statt Kalk mehrere Basen zugleich zusetzt. Ein Silicat z. B. aus:

Kieselerde . . . . .	38,0
Kalk . . . . .	50,0
Thonerde . . . . .	6,5
Bittererde . . . . .	2,0
Manganoxydul . . . .	3,5
	<hr/>
	100,0

schmilzt zu einem dichten, grünlichen Email von hier und da blättriger Structur, welcher für die Probe mit Metallkörner im Feuer dünn genug fliesst.

16. Bittererde verhält sich dem Kalk ganz ähnlich, aber weniger leichtflüssig.

**Sefström's Versuche über die Bildung gewisser Kalk-, Bittererde- und Thonerde-Silicate.** Bei den Versuchen, welche Sefström<sup>1)</sup> durch seine Schüler in der Bergschule zu Fahlun, anstellen liess, erhitze man die Mischung in mit Kohle gefütterten Tiegeln bei der Hitze eines der nach ihm benannten Gebläsofen, worin Stabeisen, Mangan und Nickel schmolz. Die im Folgenden vorkommenden Nummern entsprechen denen der Tabelle S. 33 u. ff.

$3 \text{ CaO}$ ,  $2 \text{ SiO}_3$ . Nr. 26. Gemische in diesem Verhältniss aus weissem Marmor und weissem Quarz schmolzen in sieben verschiedenen Versuchen jedesmal nach einer Stunde vor dem Gebläse. Sowohl an der Aussenfläche als an der Bruchfläche zeigten sich deutliche Spuren von Krystallisation; der Bruch war indessen nicht immer krystallinisch, sondern öfter splittrig und glasig. Dünne Splitter der Masse waren durchscheinend, ihre Masse blaugrau bis meergrün, meist den blauen Agaten ähnlich, woraus man die Mörser etc. verfertigt. Sämmtliche Proben hatten aussen einen eisengrauen

<sup>1)</sup> Erdmann, Journ. techn. und ökonom. Chemie X, 145, 1831; Auszug aus Jern-Kontoret Annaler. 1828.



Ueberzug, welcher von Salzsäure nicht angegriffen wird, und folglich nicht von Eisen herrühren konnte. Dieser Ueberzug verschwand beim Glühen in der Rothglühhitze unter Luftzutritt, erschien jedoch wieder beim Schmelzen, wobei nur 0,003 des Gewichts verloren wurde. Specifisches Gewicht 2,781 bis 2,893, im Mittel 2,861.

$\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$ . Nr. 27. Leichtflüssiger als das vorige, schmilzt vollkommen, wo jenes nur zusammenbackt, von welchem es, was die äussere Beschaffenheit betrifft, bis auf eine etwas grössere Sprödigkeit nicht zu unterscheiden ist. Specifisches Gewicht 2,731 bis 2,755, im Mittel von fünf Proben 2,744.

$3\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$ . Nr. 25. Nicht schmelzbar. Man versuchte das Silicat  $3\text{CaO}$ ,  $2\text{SiO}_3$  Nr. 27 mit mehr Kalk zusammenzuschmelzen, indem man Stücke davon in gepulverten kohlensauen Kalk einsetzte, und so stark erhitzte, als der Tiegel zu ertragen vermochte. Die Masse schien nach dem Erkalten zusammengesintert, zerfiel aber beim Herausnehmen vollständig, in ein weisses Pulver. Nur der Kern, wo das Silicat lag, blieb 24 Stunden zusammenhängend, fing aber beim Befeuchten mit Wasser, zuweilen unter Wärmeentwicklung, an zu zerfallen. Beim Erhitzen mit weniger Kalk gelang in einem einzigen Fall die Schmelzung, aber, als man die Probe heiss aus dem Ofen nahm, zerfiel sie ebenfalls in weniger als einer Minute; bei langsamem Erkalten in einigen Tagen. Sie bestand aus 41,10 Proc. Kieselerde und 58,77 Proc. Kalk und kann mithin als ein Gemenge von zwei Silicaten der Formeln  $3\text{CaO}$ ,  $2\text{SiO}_3$  und  $3\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$  betrachtet werden. Als man kieselsaures Eisenoxydul ( $3\text{FeO}$ ,  $2\text{SiO}_3$ ) mit so viel Kalk mischte, dass nach der Reduction des Eisens  $3\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$  entstand, erhielt man nach einer Stunde Erhitzen eine zähe Masse eines grauen, schwammigen Glases, welches durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoff (nicht Kohlensäure) sowie unter Bildung von Kieselgallerte zersetzt wurde, und erst nach vollendeter Schmelzung bei höherer Temperatur liessen sich Metalltheile unterscheiden. Man vermehrte die Quantität der Kieselerde soweit, dass sich gleiche Theile  $3\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$  und  $3\text{CaO}$ ,  $2\text{SiO}_3$  bilden sollten. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden Schmelzung hatte sich etwas feinblättriges Eisen und eine Schlacke gebildet, welche augenblicklich zu Pulver zerfiel. Bei Wiederholung des Versuchs erhielt man nach zweistündigem Glühen ein Korn von grauem, feinkörnigem Gusseisen mit einer wohlgeschmolzenen glasigen, nicht zerfallenden Schlacke.

$3\text{CaO}$ ,  $4\text{SiO}_3$ . Nr. 28. Das Gemisch wurde bis zu einem gewissen Grade flüssig, schien sich aber in drei Schichten zu trennen, von welchen die untere dunkler und compacter,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$  ähnlich, die obere im Gegentheil leicht und schwammig aussah. Jene Schicht bestand aus 64,97 Kieselerde und 35,52 Kalk.

$\text{CaO}$ ,  $2\text{SiO}_3$  (nicht in der Tabelle). Schmolz zu einer wie es schien homogenen Masse, besonders auf dem Bruch von perlgrauer ins Blaue gehender Farbe.

3 MgO, SiO<sub>3</sub>. Nr. 30. Eine milchweisse, glasige, poröse Masse.

3 MgO, 2 SiO<sub>3</sub>. Nr. 31. Ein wohlgeschmolzener, perlgrauer, fast weisser Email, äusserlich krystallinisch, leichter schmelzbar als 30 und 32.

MgO, SiO<sub>3</sub>. Nr. 32. Product ähnlich wie Nr. 31, mehr krystallinisch, aber nicht so wohlgeschmolzen.

3 CaO, 3 MgO, 2 SiO<sub>3</sub>. Nr. 46. Dargestellt durch Erhitzen einer Mischung von 3 CaO, 2 SiO<sub>3</sub> und Bittererde. Ein wohlgeschmolzenes, leicht blaugrünes Glas von körnigem Bruch.

3 CaO, 3 MgO, 4 SiO<sub>3</sub>. Nr. 47. Eine gutgeschmolzene, glasige Schlacke, opalartig durchscheinend, hie und da krystallinisch.

CaO, 2 MgO, 2 SiO<sub>3</sub>. Nr. 48. Ein gutgeschmolzener, theilweise krystallinischer Email.

2 CaO, MgO, 2 SiO<sub>3</sub>. Nr. 49. Ein wohlgeschmolzenes, opalisirendes Glas von krystallinischem Bruch.

CaO, MgO, 2 SiO<sub>3</sub><sup>1)</sup>. Nr. 51. Ein perlfarbiger, anscheinend ziemlich leichtschmelzbarer Email.

3 CaO, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>3</sub>. Nr. 58. Ein wohlgeschmolzenes, grünes Glas; specifisches Gewicht bei einer Probe 2,67, bei einer andern 2,77.

3 CaO, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>3</sub> (nicht in der Tabelle). Schmolz ziemlich rasch zu einem dunklen, Dichroismus zeigenden Glas, welches vor dem Löthrohr einen weissen Schaum bildete. Bei einer Probe war das specifische Gewicht 2,65, bei einer andern 2,79.

3 CaO, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 SiO<sub>3</sub> (nicht in der Tabelle). Aehnlich wie das vorige, aber schwer vor dem Löthrohr zu schmelzen; specifisches Gewicht 2,56.

3 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>3</sub>. Nr. 56. Ein grünblaues, gutgeflossenes Glas vom specifischen Gewicht 2,55. In einem andern Versuch bei einer Schmelzzeit von kaum einer halben Stunde war die Mischung zwar ebenfalls geflossen, aber porös.

3 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>3</sub>. Nr. 66. Nach einstündiger Schmelzung wohlgeflossen, auf dem Bruch derbem Dichroit ähnlich.

Es ist zu vermuthen, dass die grüne und die blaue Farbe einiger der beschriebenen Verbindungen von einer Beimengung von Eisenoxyd herühren.

**Schmelzbarkeit gewisser nicht kieselerdehaltiger Verbindungen.** Die Zusammensetzung des Spinells, welcher ausschliesslich aus Thonerde und einer Basis von dem Typen RO besteht, und in wohl ausgebildeten Krystallen vorkommt, liefert den Beweis, dass die Thonerde sowohl die Rolle einer Säure als einer Base zu spielen vermag. Aehnliche ausgezeichnet krystallisirte Verbindungen sind von Ebelmen künstlich

<sup>1)</sup> In Erdmann's Journ. pr. Ch., sowie in Jern-Kontoret's Annal. 1828, S. 187 ist die Formel als  $SO^3 + MS^3$  angegeben, aber wohl irrthümlich, da die Kieselerde (S) sonst stets hinter, nicht vor die Base gesetzt wird, wie oben geschehen.

dargestellt worden. Gewiss ist in vielen Mineralien, wie in dem Staurolith, Cyanit und Kaolinit, welche Kieselerde als Säure enthalten, die Thonerde als Basis vorhanden. Aber in anderen Silicaten, welche Thonerde und Basen von dem Typen RO enthalten, lässt sich die Rolle der Thonerde nach unseren jetzigen Kenntnissen nicht feststellen. Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass, wenn man eine Mischung aus dem Kalksilicat  $3 \text{ CaO}$ ,  $2 \text{ SiO}_3$  mit so viel Kalk, als erforderlich ist, um  $3 \text{ CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$  zu bilden, einer sehr hohen Temperatur aussetzt, eine gefritete Masse entsteht, welche jedoch sehr schnell zerfällt, während ein grosser Theil des Kalks im kaustischen Zustande zurückbleibt, gleichsam als sei er nur mechanisch eingesprengt gewesen. Nun fand aber Sefström, wenn man zu jener Mischung von Kalksilicat und Kalk die zur Bildung von  $3 \text{ CaO}$ ,  $2 \text{ Al}_2 \text{O}_3$  erforderliche Menge Thonerde zusetzt, das Verhalten im Feuer wider Erwarten. Man erhielt eine wohlgeschmolzene an der Oberfläche durch die Spitzen feiner, nadelförmiger Krystalle unebene Masse, deren oberer Theil blaugrau erschien, während der untere Theil, welcher mit dem Kohlenfutter des Tiegels in Berührung war, das Ansehen von Eisen besass, wie dies oft bei Schlacken vorkommt, die von diesem Metall nicht gänzlich frei sind. Farbe und Ansehen des Bruchs glich dem des phosphorsauren Kalks. Specifisches Gewicht 2,888.

Von Sefström sind nachstehende Versuche über die künstliche Bildung von Kalkaluminat in den Oefen angestellt worden.

$3 \text{ CaO}$ ,  $2 \text{ Al}_2 \text{O}_3$ . Eine dieser Formel entsprechende Mischung lieferte eine schmutziggelbe, poröse, eine andere Probe eine schwarze, compacte Schlacke vom specif. Gewicht 2,76, welche vor dem Löthrohr gelb und sehr dem Wachs ähnlich erschien. Ebenso das Product in einem andern Versuch, wo man eine Stunde lang schmolz. Dieses Aluminat war das leichtflüssigste.

$\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2 \text{O}_3$ . In zwei übereinstimmenden Versuchen entstand ein compact geschmolzenes Product, dessen Farbe im Innern zwischen graubraun und gelb die Mitte hielt und einen wachsglänzenden Bruch mit eingesprengten weissen Punkten von ungeschmolzener Masse besass.

$3 \text{ CaO}$ ,  $\text{Al}_2 \text{O}_3$ . Das Product war eine glasartig geschmolzene Masse von einer Mittelfarbe zwischen isabellengelb und grasgrün, welches vor dem Löthrohr hellgrau und unschmelzbar blieb. Dieses Aluminat besass dieselbe Eigenschaft wie das entsprechende Silicat, nämlich nach einiger Zeit (bei dem Aluminat nach einigen Monaten) zu einem feinen Pulver zu zerfallen.

Berthier stellte Beobachtungen über folgende Mischungen an:

	Thonerde	Kalk	Bittererde
1. $6 \text{ CaO}$ , $3 \text{ MgO}$ , $\text{Al}_2 \text{O}_3$ . . .	19,9	56,5	23,6
2. $3 \text{ CaO}$ , $3 \text{ MgO}$ , $\text{Al}_2 \text{O}_3$ . . .	27,5	39,3	33,2
3. $6 \text{ CaO}$ , $3 \text{ MgO}$ , $4 \text{ Al}_2 \text{O}_3$ . .	49,9	35,3	14,8
4. $4 \text{ CaO}$ , $3 \text{ MgO}$ , $3 \text{ Al}_2 \text{O}_3$ . .	47,0	33,8	19,2
5. $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2 \text{O}_3$ . . .	53,5	25,5	21,0

1. (Im Porzellanofen geschmolzen.) Körnig, glanzlos, sprüngig, hell von Farbe, sandig anzufühlen, etwas geschwunden.
2. Körnig, glanzlos, ziemlich zusammenhängend, sandig anzufühlen, aber stark geschwunden.
3. Gutgeschmolzen, blasig, blassolivengrün, stark durchsichtig von ebenem, glänzendem, wachsartigem Bruch ohne Spur von Krystallisation.
4. Ein abgerundetes dichtes Korn von steiniger Beschaffenheit und unebenem, schwach glänzendem Bruch, hier und da durchscheinend.
5. Körnig, mit Blasen im Innern, von Erweichung zeugend.

**Eisenoxyd und Kalk.** Nach Beobachtung des Verfassers liefern beide Substanzen in gewissem Verhältniss eine gutgeflossene Schlacke. Eine Mischung nach der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  (160 Gew.-Thle. Eisenoxyd auf 100 Gew.-Thle. weissen Marmor) in einem bedeckten Schmelztiegel einer hohen Temperatur ausgesetzt, schmolz zu einer schwarzen, undurchsichtigen, glasigen Schlacke, welche den Boden des Tiegels durchlöcherete. Bei einem zweiten Versuch mit  $\frac{1}{4}$  der obigen Quantität in einem mit Platinblech gefütterten Tiegel schmolz die Mischung vollständig, ging aber ebenfalls zum Theil verloren.

**Flussspath als Flussmittel.** Der Flussspath ( $\text{CaFl}$ ), ein ziemlich häufiger Bestandtheil der Erze, ist zusammengesetzt aus

Ca = 20,0 . . . . .	51,54
Fl = 18,8 . . . . .	48,45
<u>                    </u>	
38,8	

Bei 60°Pyr. fängt er an zu schwinden, um alsbald zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zu schmelzen, welche nach der Abkühlung zu einer Krystallmasse gesteht. In einem mit Kohlen gefütterten Tiegel im Porzellanofen zu Sèvres geschmolzen, bildet der Flussspath eine blasenfreie, aus durchsichtigen, scharf ausgebildeten, unter dem Mikroskop bestimmbaren Krystallkörnern zusammengesetzte Masse<sup>1)</sup>.

Als Berthier im Ofen zu Sèvres 100 Thle. Flussspath mit 30 Thln. Quarz schmolz, erhielt er ein abgerundetes, dichtes, blasenfreies Korn von ebenem, krystallinischem, feinkörnigem, dem weissen Marmor ähnlichem Bruch. Von dem Gesamtgewicht der Mischung gingen 16 Thle. verloren, offenbar in Folge der Bildung von Fluor-Silicium durch Einwirkung wasserstoffhaltiger Gase der Flamme; auch der glasige, farblose Ueberzug der Tiegelränder ist dem Auftreten des Fluor-Siliciums zuzuschreiben. — Beim Zusammenschmelzen von 100 Thln. Flussspath mit 47 Thln. Quarz erhielt Berthier im Gebläseofen eine dichte, blasenfreie, weisse, undurchsichtige, sehr harte Masse von steinigem, unebenem Bruch wie des derben Quarzes. — Eine Mischung von 100 Thln. Flussspath, 190 Thln. Quarz und 40 Thln. Thonerde schmolz in einem kohlengefüt-

<sup>1)</sup> Berthier, Tr. des Essais I, p. 480.

terten Tiegel im Porzellanofen zu Sèvres zu einer dichten Masse, frei von Blasen mit theilweise blättrigem, theilweise muschligem Bruch von grauer Farbe, an den Kanten durchscheinend. Die Masse wog 60 Gew.-Thle. weniger als die Mischung. Ebenso gab eine Mischung von 100 Gew.-Thln. Flussspath, 130 Gew.-Thln. Quarz und 100 Gew.-Thln. geschlämmtem und gebranntem Kaolin in kohlengefüttertem Tiegel und Gebläseofen eine gutgeschmolzene, dichte, durchsichtige, weisse, sehr harte Masse von unebenem Bruch, deren Gewicht  $42\frac{1}{2}$  Gew.-Thle. weniger betrug, als das anfängliche Gewicht der Mischung.

Nach Berthier wirkt der Flussspath in doppelter Weise als Flussmittel: zunächst durch directes Zusammentreten mit den Silicaten zu leichtflüssigen Verbindungen, dann durch relative Vermehrung des Kalks mittelst Einwirkung auf die Silicate in der Art, dass Fluor und Silicium als Fluor-Silicium weggehen. Wasserstoffhaltige Gase scheinen dazu nicht gerade nothwendig zu sein, indem dem Calcium der Sauerstoff der Kieselerde zu Gebot steht, deren Silicium eben mit dem Fluor sich verbindet.

Flussspath scheint nach Berthier mit Metalloxyden keine schmelzbaren Verbindungen zu bilden.

Smith schmolz im Laboratorium des Verfassers 195 Gew.-Thle. Flussspath und 585 Gew.-Thle. schwefelsauren Baryt (gleiche Aequivalente). Er erhielt eine bei der hellen Rothglühhitze schmelzende, aber nicht sehr dünnflüssige, harte, spröde Masse von undeutlich krystallinischem Bruch. Eine Höhlung in der Mitte war mit undeutlichen Krystallen ausgekleidet, von einer ins Weissgrau ziehenden Nelkenfarbe, wahrscheinlich von Flussspath herrührend. — Berthier, obwohl er sehr strenge Hitze anwandte, gelang es nicht, eine Mischung von 9,87 Flussspath und 29,16 schwefelsaurem Baryt (gleiche Aequival.) vollständig in Fluss zu bringen. Das Product war etwas aufgeblasen, von körnig krystallinischem Bruch; die Höhlungen waren polyädrisch, hier und da mit prismatischen Krystallen. Ein Gemenge von 19,74 Gew.-Thln. Flussspath und 29,16 Gew.-Thln. Schwerspath (2 Aeq. zu 1 Aeq.) stark erhitzt gab Berthier eine gutgeschmolzene, dichte Masse, auf dem Bruch schwach krystallinisch, etwas durchsichtig, farblos.

Ein Gemenge von 97,5 Gew.-Thln. Flussspath mit 585,0 Gew.-Thln. schwefelsaurem Baryt (1 Aeq. : 2 Aeq.) fand Smith nicht so leicht schmelzbar als ein solches aus gleichen Aequivalenten. Das Product war hart, spröde, von dichtem Bruch, mit Spuren undeutlicher, tafelartiger Krystalle von weissgrauer Nelkenfarbe.

Berthier schmolz bei ziemlich strenger Hitze 19,74 Gew.-Thle. Flussspath mit 21,64 Gew.-Thln. krystallisirtem schwefelsauren Kalk (2 Aeq. zu 1 Aeq.) zu einer dichten Masse von unebenem Bruch von kaum wahrnehmbarem krystallinischem Gefüge.

Smith fand ein Gemenge von 390 Gew.-Thln. Flussspath mit 680 Gew.-Thln. wasserfreiem, schwefelsaurem Kalk (gleiche Aequivalente), leichtflüssiger als das entsprechende mit schwefelsaurem Baryt, und sehr dünnflüssig. Das Product war nach dem Erkalten hart, leicht zerbrechlich,

nelkenfarbig, ins Weissliche ziehend; Bruch aussen fasrig, innerlich undeutlich blättrig, krystallinisch. Berthier fand dieselbe Mischung ebenfalls sehr leicht und dünnflüssig; er erhielt ein Product aus grossen, sich nach allen Richtungen durchsetzenden Krystallblättern, durchscheinend weiss, etwas perlfarbig.

Auch ein Gemenge von 195 Gew.-Thln. Flussspath mit 680 Gew.-Thln. wasserfreiem schwefelsauren Kalk (1 Aeq. zu 2 Aeq.) verhielt sich nach Smith ähnlich wie die Mischung aus gleichen Aequivalenten, nur mehr krystallinisch; nach Berthier sehr dünnflüssig, nach dem Erkalten dicht, frei von Blasen, weiss, etwas durchscheinend von ausgezeichnetem, körnig krystallinischem Bruch.

Ein Gemisch von 2,47 Gew.-Thln. Flussspath und 21,64 Gew.-Thln. krystallinischem schwefelsaurem Kalk konnte Berthier selbst bei strenger Hitze nur erweichen, nicht mehr schmelzen. Es entstand ein blasiges, undurchsichtiges, weisses Product.

Nach Berthier flossen gleiche Aequivalente Flussspath und wasserfreies, schwefelsaures Natron in der Hitze dünn wie Wasser. Beim Erkalten zog sich das Schmelzproduct stark zusammen zu einer stark durchscheinenden Masse von körnig krystallinischem Bruch. Aehnlich, aber härter und zäher verhielt sich ein Gemenge von 2 Aequivalenten Flussspath und 1 Aequivalent schwefelsaurem Natron.

Smith untersuchte noch die Wirkung des Flusspaths auf Knochenasche. Gleiche Gewichte beider Stoffe schmelzen bei der Rothglühhitze zu einer dichten, harten, spröden, undurchsichtigen, weissen Masse von etwas muschligem Bruch. Der innere Theil bestand aus kleinen, nadelförmigen Krystallen. Beide Substanzen im Verhältniss von 19,74 Gew.-Thln. Flussspath und 27,67 Gew.-Thln. Knochenasche geglüht sinterten ohne zu schmelzen. Die Masse zog sich von den Tiegelwänden ab; sie war von sehr festem Zusammenhang, blasig, besonders im untern Theil, von glanzlosem, steinigem Bruch.

Nach Berthier ist der Flusspath auf Schwefelmetalle ohne Einwirkung; damit zusammengeschmolzen findet entweder eine blosse Mischung statt, oder, wenn das Schwefelmetall leichtflüssig und schwer ist, eine Schmelzung in getrennten Schichten.

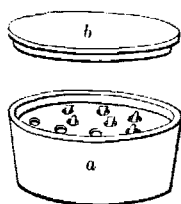
**Plattner's Versuche über den Schmelzpunkt der Schlacke.** Plattner hatte sich das Ziel gesteckt, die Schmelzpunkte der verschiedenen in den Schlacken vorkommenden Silicate genau auf die entsprechenden Thermometergrade zurückzuführen, zu welchem Ende er sich der Prinsep'schen<sup>1)</sup> Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen bediente. Bekanntlich besteht diese in der Anwendung von sogenannten pyrometrischen Legirungen von Gold und Platin. Prinsep versetzte Gold mit je 1 Proc. Platin so, dass zwischen diesen beiden Metallen im reinen Zustand 98 Stufen von Legirungen zunehmender Schmelzpunkte

<sup>1)</sup> Phil. trans. T. I, p. 79. 1828.

entstanden; er theilte den Abstand zwischen dem Schmelzpunkte des Goldes und dem des Platins in 100 Theile, den Schmelzpunkt des Goldes als Nullpunkt der Scala annehmend. Wenn auch eine gleiche Summe von Graden dieser Scala nicht nothwendig einem gleichen Temperaturzuwachs entspricht, so bezeichnet doch der Schmelzpunkt jeder einzelnen Legirung stets einen und denselben bestimmten Hitzgrad. Die verschiedenen Legirungen werden zu Blech ausgewalzt, zu Stückchen von der Grösse eines Nadelkopfs zerschnitten und in eine Art von Capelle gesetzt wie in der hier folgenden Abbildung.

(*a* ist die Capelle mit sechs ungeschmolzenen und drei geschmolzenen Proben, *b* ein gutschliessender Deckel.) Mittelst einer solchen Stufenleiter

Fig. 1.



von Legirungen lässt sich der Hitzgrad eines Ofens leicht feststellen, denn er wird jedesmal der strengflüssigsten der in Fluss gegangenen Legirungen entsprechen. Plattner hat nun diese Prinsep'sche Methode dahin zu erweitern gesucht, dass er für die betreffenden Schmelzpunkte auf dem schon von Saussure<sup>1)</sup> betretenen Wege die entsprechenden Grade des hunderttheiligen Thermometers zu bestimmen suchte. Dieser Weg besteht darin, dass man von

der zu untersuchenden Substanz eine Perle vor dem Löthrohr schmilzt, so dick als sie die Flamme eben noch in Fluss zu bringen vermag, und ihren Durchmesser mit dem einer auf gleiche Weise in derselben Flamme erhaltenen Silberperle vergleicht.

Daniell fand mittelst seines Platinpyrometers den Schmelzpunkt des Silbers zu 1023°C. und den des Goldes zu 1102°C.; diese Bestimmungen als richtig zu Grund gelegt, leitete Plattner daraus den Werth der betreffenden Schmelzpunkte ab, indem er die Schmelzpunkte der Legirungen von Silber und Platin dem arithmetischen Mittel aus den Schmelzpunkten der Bestandtheile gleichsetzte. Es fand ferner durch Versuche den Schmelzpunkt des Goldes gleich dem einer Legirung von 9,5 Platin und 90,5 Silber, woraus für den Schmelzpunkt des Platins (*x*) folgt

$$1102 = \frac{9,5 x + 90,5 \times 1023}{100} \text{ und } x = 1855^\circ\text{C. in runder Zahl. Er}$$

suchte weiterhin die höchste Menge Gold zu bestimmen, welche vor einer gegebenen Löthrohrflamme bei mässigem, aber gleichbleibendem Winddrucke in einer gegebenen Zeit noch geschmolzen werden kann, wozu er sich kleiner Thonschmelztiegel von gleicher Form und Grösse bediente. Um eine etwaige ungleiche Erhitzung der Tiegel zu verhüten, wurden dieselben jedesmal in ein 4 Zoll langes und 1 Zoll dickes Stück weicher Holzkohle eingesetzt. Mittelst dieser Vorrichtung war man noch im Stande, 2,290 Grm. Gold und 1,990 Grm. einer Legirung aus 1,760 Gold und 0,230

<sup>1)</sup> Die Anwendung der erwärmten Gebläseluft im Gebiete der Metallurgie von F. Th. Merzbach 1848, S. 288 ff., worin sich auch Plattner's Versuche aufgeführt finden. Percy, Metallurgie. I.

Platin zu schmelzen. Bei Zusatz von mehr Gold oder auch einer noch so kleinen Quantität Platin war die Schmelzung unvollkommen. Bei dem Gold ist daher die zur Schmelzung verbrauchte Wärmemenge  $2,290 \times 1102$ , bei der Legirung  $1,760 \times 1102$  und mithin die zur Schmelzung von 0,230 Gew.-Thln. Platin erforderliche Wärmemenge gleich der zur Schmelzung von 0,530 Gold ( $= 2,290 - 1,760$ ) erforderlichen, und es ergibt sich daraus

für den Schmelzpunkt des Platins  $\frac{0,530 \times 1102}{0,230} = 2539^{\circ}\text{C.}$  In ähnlicher

Weise fand Plattner, dass 0,100 Grm. einer Legirung aus 7 Gold und 3 Platin in einer Flamme geschmolzen werden konnte, welche 0,100 Grm. Gusseisen zum Fluss brachte. Da der Schmelzpunkt dieses letztern nach Daniell bei  $1530^{\circ}\text{C.}$  liegt, so hat man für den Schmelzpunkt des Platins  $2534^{\circ}\text{C.}$

Gegen diese Methode der Bestimmung lassen sich manche Einwände machen. Sie setzt, wie bemerkt, unter allen Umständen voraus, dass der Schmelzpunkt der Legirungen das arithmetische Mittel aus den Schmelzpunkten der Bestandtheile ist, eine Voraussetzung, welcher viele unumstößliche Thatsachen im Wege stehen. Abgesehen davon, ist es klar, dass aller Vorsichtsmaassregeln ungeachtet, die Identität der Bedingungen correspondirender Versuche, sowie das Festhalten des Momentes, welcher eben den Schmelzpunkt bezeichnet, nahezu unausführbar ist. Zudem ist der Versuch mit Gusseisen bei der ungemein schwankenden Zusammensetzung dieses Products so gut wie werthlos. Man kann daher die Plattner'schen Bestimmungen von hohen Temperaturgraden nicht als correct annehmen; seine Versuche enthalten jedoch Erfahrungen von bestimmtem praktischen Werth. Die Schmelzpunkte der Metalle und ihrer Legirungen sind, wenigstens unter gewöhnlichen Bedingungen und mässigem Druck, unveränderlich, und zur Bestimmung und Vergleichung hoher Temperaturen umsomehr geeignet, als sie einen weiten Umfang von Temperaturen umfassen.

Man will gefunden haben, dass fertiggebildete Silicate leichter schmelzen, als die blosse Mischung der Bestandtheile derselben, was jedoch näherer Bestätigung bedarf. Dass bei dem Schmelzen der Ingredienzien ungleich mehr Zeit erforderlich ist, als zum Schmelzen des bereits gebildeten Silicats, liegt auf der Hand, aber daraus folgt keineswegs, dass sie nicht bei gleicher Temperatur in Fluss kommen. Plattner hat zahlreiche Vergleichen des Schmelzpunktes der Silicate und der Legirungen des Goldes und Platins in einer Capelle im Windofen sowohl, als vor dem Knallgasgebläse angestellt. Die Nummern 15, 16, 26, 27, 31, 32, 42, 44 der Tabelle (S. 33) haben den Schmelzpunkt einer Legirung von 42 Proc. Gold und 58 Proc. Platin; ebenso die Nummern 35, 36 den einer Legirung von 41 Gold und 59 Platin; Nr. 47 und 56 den der Legirung von 45 Gold und 55 Platin, bezüglich von 43 Gold und 57 Platin. Endlich die Nummern 69 und 70 wie die Legirung von 42



Gold und 48 Platin, bezüglich 49 Gold und 41 Platin. Weitere Resultate von Plattner enthält die nachfolgende Zusammenstellung:

	Nummern der Silicate					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselerde . . .	50,0	58,0	48,0	50,0	36,5	32,7
Thonerde . . .	17,0	6,0	9,0	6,0	8,5	7,0
Baryt . . .	—	—	—	1,5	—	—
Kalk . . .	30,0	22,0	4,5	3,0	4,0	—
Bittererde . . .	—	10,0	1,5	1,5	3,0	—
Eisenoxydul . .	3,0	2,0	37,0	38,0	40,5	60,3
Manganoxydul .	—	2,0	—	—	—	—
Bleioxyd . . .	—	—	—	—	7,5	—

Obige Silicate bildeten sich bei Temperaturen, welche den Schmelzpunkten nachstehender Gold-Platinlegirungen entsprechen:

	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt
Im Kohlentiegel	46 + 54	46 + 54	—	—	—	—
„ Eisentiegel	—	—	59 + 41	56 + 44	75 + 25	67 + 23
„ Thontiegel	—	—	60 + 40	57 + 43	76 + 24	75 + 25

Die fertig gebildeten Silicate schmelzen bei Temperaturen, welche den Schmelzpunkten folgender Gold-Platinlegirungen entsprechen:

	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt	Au + Pt
Im Kohlentiegel	77 + 23	76 + 24	—	—	—	—
„ Eisentiegel	—	—	84 + 16	82 + 18	85 + 15	83 + 17
„ Thontiegel	—	—	84 + 16	82 + 18	85 + 15	84 + 16

**Die angeblichen Sulphosilicate.** Als Plattner ein Gemenge von 29,1 Kieselerde mit 108,0 schwefelsaurem Baryt — worin Kieselerde und Baryt in dem Verhältniss  $3\text{BaO}$ ,  $2\text{SiO}_3$  steht — in einem Kohlentiegel erhitzte, erhielt er eine geflossene, dichte, graugelbe Masse von unebenem anscheinend krystallinischem, nicht glänzendem Bruch, einer polyedrischen, halbmatalglänzenden Oberfläche und stark hepatischem Geruch. Zerrieben und mit Wasser behandelt löste dasselbe unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff etwas Schwefelbarium auf; Salzsäure löst es unvollkommen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Auch schmolz das Product bei weit niedriger Temperatur, als das entsprechende Silicat des Baryt; Plattner glaubt daraus schliessen zu müssen, dass eine Verbindung der Kieselerde mit Schwefelbarium-Baryt vorliege. Ein ähnlicher Versuch wurde mit schwefelsaurem Kalk und Kieselerde in dem Verhältniss  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_3$  angestellt, indem man sie in einem Kohlentiegel auf den Schmelzpunkt einer Legirung von 42 Gold mit 58 Platin erhitzte. Das Product war nicht geschmolzen, sondern nur gesintert, weissgrau, sehr zerreiblich und von stark hepatischem Geruch. Eine Analyse des Products hat man in keinem der beiden Fälle angestellt, und daher ist kein fester

Nachweis geliefert, dass die fraglichen Verbindungen wirklich Sulphosilicate sind. Schwefelsaurer Baryt ist so leicht und bei so mässigen Temperaturen reducirbar, dass Sewell von Nottingham seiner Zeit darauf ein Patent zur Erzeugung von Kohlensäure durch Erhitzung von schwefelsaurem Baryt und Kohle in Gasretorten begründete, welches auch zur Ausführung gekommen. Die Anwendung von Kohlentiegeln bei Plattner's Versuchen erklärt die Bildung von Schwefelmetallen sehr leicht, um so mehr als die zu ihrer Bildung erforderliche Temperatur ohne Zweifel weit höher ist, als für die Verbindung der Kieselerde mit Kalk oder Baryt nothwendig. Le Play<sup>1)</sup> nimmt zwar die Existenz eines Sulphosilicats von Eisen an, aber ohne weitere chemische Begründung.

---

<sup>1)</sup> Description des procédés métallurgiques etc. p. 212.

## Von den Brennstoffen.

---

Unter Brennstoffen begreift man Substanzen, welche geeignet sind, durch ihre Verbrennung an der Luft in einer für ökonomische Zwecke dienlichen Weise Wärme zu entwickeln. Es sind eigentlich nur zwei Elemente bei dieser Anwendung betheiligt, der Kohlenstoff und der Wasserstoff. Ihrem Ursprung nach bestehen die verschiedenen Brennstoffe entweder aus der Substanz des Pflanzenkörpers selbst, oder doch aus natürlich vorkommenden, oder endlich aus künstlich erzeugten Zersetzungsproducten desselben. Der Pflanzenkörper besteht wesentlich aus Holzfaser oder Cellulose und kann vom praktischen Standpunkt aus als Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas erdigen Stoffen zusammengesetzt betrachtet werden. Diese letzteren bilden den sogenannten anorganischen, im Gegensatz zu jenen, welche den organischen Theil des Bestandes bilden. Der organische Theil entspringt aus dem Wasser und der Kohlensäure der Atmosphäre, welche durch die Wirkung des Lichtes zersetzt werden. In diesem Zusammenhange von Ursache und Wirkung kann man füglich die Heizkraft der Brennstoffe auf die Sonne als Quelle zurückführen.

Aus diesen Betrachtungen geht unter Anderm hervor, dass der Wasserstoff immer nur in Verbindung mit Kohlenstoff als Brennstoff zur Anwendung kommt, nicht aber umgekehrt; denn man verbraucht im praktischen Leben bedeutende Quantitäten von Brennstoffen, wie den Anthracit und die Holzkohle, die neben Kohlenstoff nur noch verschwindende Mengen von Wasserstoff enthalten. In allen Brennstoffen, welche aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bestehen, sind die beiden letzten Elemente entweder in dem Verhältniss vorhanden wie sie Wasser bilden, oder der Wasserstoff beträgt mehr, niemals aber weniger als diesem Verhältniss entspricht. Es lässt sich nachweisen, dass bei der Entwicklung von Wärme lediglich jener Ueberschuss an Wasserstoff in Betracht kommt; so zwar, dass bei der Verbrennung einer Substanz, deren Zusammensetzung

nur Wasser und Kohlenstoff repräsentirt, ausschliesslich der letztere in Betracht kommt. In der That ist für diese Fälle der Wasserstoff als ein wahrer Verlust bei der Wärmeentwicklung zu betrachten, denn er wird sich gerade so verhalten, als ob er bereits mit Sauerstoff zu Wasser verbunden wäre, welches Wasser noch dazu durch seine Verdunstung einen erheblichen Theil der von dem Kohlenstoff entwickelten Wärme absorbiert. Wenn der Wasserstoff hiernach nicht nur keine Wärme producirt, sondern sogar einen Theil der entwickelten Wärme verzehrt, so darf man doch nicht vergessen, dass er demungeachtet eine wichtige Rolle spielt in Bezug auf die Fähigkeit der Brennstoffe, Flammen zu entwickeln.

Die Producte der vollkommenen Oxydation oder Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff sind Kohlensäure und Wasser; beide Körper treten mithin auch bei der Verbrennung jeder Verbindung von Kohlen- und Wasserstoff auf, ob sauerstoffhaltig oder nicht. Die Quantität von Wärme, welche ein Element eines bestimmten allotropischen Zustandes durch Verbrennung zu entwickeln vermag, ist eine durchaus bestimmte, so bestimmt z. B. wie die Quantität von Electricität, welche durch die Oxydation eines Metalls in der galvanischen Batterie entwickelt wird; sie ist eine und dieselbe, gleichviel ob die Verbrennung rasch, oder ob sie langsam erfolgt. Man hat beobachtet, dass die durch vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Schwefels entwickelte Wärmemenge, je nach ihrem allotropischen Zustande, in gewissen Gränzen veränderlich ist. Der Ausdruck „vollständige Verbrennung“ bedarf vielleicht einiger Erläuterung: Wenn er bei dem Kohlenstoff den Uebergang zur höchsten Oxydationsstufe bezeichnet, so thut er dies nicht bei dem Wasserstoff, insofern es sich bei der Verbrennung des letzteren niemals um die Bildung von Wasserstoffüberoxyd handeln kann. Am besten definirt man daher diesen Begriff als den Uebergang beider Elemente in diejenigen Oxydationsstufen, welche unter den Umständen der Verbrennung die meiste Beständigkeit besitzen; diese ist bekanntlich bei dem Wasserstoffüberoxyd sehr gering.

Bei der Verbrennung ist die Quantität der entwickelten Wärme ja nicht mit ihrer Intensität, d. i. mit der Höhe der entwickelten Temperatur, zu verwechseln. Es kann ein Körper, vollständige Verbrennung immer vorausgesetzt, eine viel grössere Quantität Wärme erzeugen, als ein zweiter, und doch dieser zweite eine bedeutend intensivere Hitze entwickeln, als jener. Im Allgemeinen wird die Intensität der entwickelten Hitze bei ein und demselben Körper, alles Uebrige als gleich vorausgesetzt, im Verhältniss zur Raschheit der Verbrennung oder, mit anderen Worten, im umgekehrten Verhältniss der Zeit stehen. Der Ausdruck „pyrometrische Heizkraft“, d. i. Intensität der entwickelten Hitze, bildet daher einen Gegensatz zu dem Ausdruck „calorimetrische Heizkraft“, d. i. relative Menge der entwickelten Wärme.

Wenn ein Stück ausgeglühter Holzkohle angezündet und der Luft ausgesetzt wird, so brennt es ohne bemerkliche Flamme zu Kohlensäure.

Entzündet man ein Stück leichtes, trocknes Holz, so verbrennt dieses unter lebhafter starker Flammenentwicklung, während die Producte der Verbrennung Kohlensäure und Wasser sind. Die gewöhnliche Flamme ist ein Strom von Gasen oder Dämpfen, dessen Oberfläche in Berührung mit der atmosphärischen Luft unter Lichtentwicklung verbrennt, wie Jedermann durch das Experiment darthun kann und an Kerzen- oder Gasflammen sowie aus den Lehrbüchern der Chemie bekannt ist. In der That, wäre dem nicht so, so würden sich Gas und die die Verbrennung unterhaltende Luft mischen, und eine explosionsartig vorübergehende Flammenbildung die Folge sein.

Ausgeglühte Holzkohle enthält nichts, was sie zur Entwicklung irgend erheblicher Mengen brennbaren Gases befähigt, und der feste Kohlenstoff geht bei der Verbrennung direct in Kohlensäure über; daher der Mangel der Flamme. Ganz anders verhalten sich die Dinge bei dem brennenden Holz; der innere Theil eines oberflächlich brennenden Stückes Holz befindet sich unter dem Einfluss hoher Temperatur und von der Luft abgesperrt, d. h. genau in der Lage von Holz, welches in geschlossenen Retorten erhitzt wird. Es entwickelt zahlreiche brennbare Gase und Dämpfe von flüchtigen Stoffen, daher das Auftreten der Flamme. Wie zahlreich und mannigfaltig auch jene Producte sein mögen, so steht doch der Eingangs ausgesprochene Satz bezüglich der Quantität der Wärme fest, so lange sie schliesslich zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Wenn ein Stück Kohle in der Luft oder in Sauerstoff brennt, so geschieht dies beide Male mit Lichtentwicklung. In dem einen Falle ist das Licht düster und roth, das andere Mal glänzend und intensiv, aber nicht von Flamme begleitet. Man hat sich gewöhnt, bei der Bildung der Flamme die brennbaren Gase als das Verbrennende und den Sauerstoff als das zu betrachten, was die Verbrennung unterhält; man darf aber nicht vergessen, dass das Umgekehrte wissenschaftlich eben so correct ist.

Das Leuchten der Flamme rührt von der Gegenwart fester Theilchen im Bereich des brennenden Gases her. In der Kerzen- oder Gasflamme ist dieser Körper feinzertheilter Kohlenstoff, dessen Gegenwart sich leicht darthun lässt, wenn man einen Glasstab einen Augenblick in die Flamme hält, wo er sich dann im Innern derselben mit einem schwarzen, russigen Beschlag bedeckt. Im Vergleich zur Flamme des im Sauerstoff verbrennenden Wasserstoffs ist die Kerzen- oder Gasflamme ohne Vergleich die leuchtendere, aber jene ebenso sehr die heissere. Die Helligkeit einer Flamme ist daher keineswegs ein Beweis ihrer hohen Temperatur. Wenn man die Flamme des Knallgasgebläses auf ein Stück Kalk richtet, so entwickelt dieses ein Licht von blendendem Glanz; in diesem Falle bestehen bestimmte Beziehungen zwischen der Intensität der Wärme und des Lichtes der Flamme.

Da die Temperatur eines brennenden Gases viel höher und der Ausdehnung wegen seine Dichte viel geringer ist, als bei dem umgebenden Sauerstoff, so erhält die Flamme nothwendig das Bestreben, aufzusteigen.

Die Länge einer Flamme hängt von der Schnelligkeit ab, mit der das brennbare Gas entwickelt wird, und die Schnelligkeit des Aufsteigens verhält sich unter gleichen Umständen, wie der Temperaturunterschied zwischen dem brennenden Gas und der umgebenden Luft.

Der Satz, dass verbrennende Kohle ohne Flamme brennt, erleidet eine Aenderung, wenn Kohlen in grösseren Mengen zur Verbrennung kommen; in diesem Falle entsteht eine reichliche Flamme durch Bildung und Verbrennen von Kohlenoxyd; denn Kohlensäure wird bekanntlich von brennender Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, wie dies in unseren gewöhnlichen Feuerungen fast immer geschieht, auch wenn die Kohle nur wenige Zoll dick liegt. Denn die in der untersten Schicht gebildete Kohlensäure verwandelt sich in den oberen Schichten zu Kohlenoxyd, und dieses verbrennt erst beim Ausströmen in die Luft mit der charakteristischen blauen Flamme zu Kohlensäure.

### Heizkraft der Brennstoffe.

Die von einem Körper durch Verbrennung entwickelte Wärmemenge kann zwar nicht ihrem absoluten, wohl aber ihrem relativen Betrag nach bestimmt werden. Bei Rumford diente zur Messung der Heizkraft eines Körpers die Anzahl Gewichtstheile Wasser, welche durch einen Gewichtstheil jenes Körpers bei vollständiger Verbrennung um einen Temperaturgrad erwärmt werden. So entwickelt z. B. 1 Gew.-Thl. Kohle, indem er sich mit  $2\frac{2}{3}$  Gew.-Thln. Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, eine Wärmemenge, welche hinreicht, um die Temperatur von 8000 Thln. Wasser um  $1^{\circ}\text{C.}$  zu erhöhen. Ebenso vermag 1 Gew.-Thl. Wasserstoff beim Zusammentreten mit 8 Gew.-Thln. Sauerstoff zu Wasser 34000 Gew.-Thle. des letzteren um  $1^{\circ}\text{C.}$  zu erwärmen. Die relativen Heizkräfte des Wasser- und des Kohlenstoffs sind daher durch die Zahlen 34 und 8 ausgedrückt.

Man ist übereingekommen, die zur Erwärmung von 1 Grm. Wasser von  $0^{\circ}\text{C.}$  auf  $1^{\circ}\text{C.}$  erforderliche Quantität Wärme als Wärmeeinheit oder Calorie (W.-E.) zu bezeichnen. Es ist nicht ganz gleichgültig, ob man statt dem ersten über  $0^{\circ}\text{C.}$  einen andern Grad des Thermometers wählt, weil in der Nähe des Siedepunkts etwas mehr Wärme, als in der Nähe des Nullpunkts für  $1^{\circ}\text{C.}$  Temperaturzuwachs erforderlich ist.

Rumford bediente sich bei seinen Versuchen eines rechteckigen Gefässes von dünnem Kupferblech mit einer flachrunden Kühlschlange von demselben Metall aus drei Windungen. Das Gefäss maass 8 Zoll in der Länge,  $4\frac{1}{2}$  Zoll in der Breite und  $4\frac{3}{4}$  Zoll in der Tiefe. Die Schlange bestand aus einem flachen Rohr von  $\frac{1}{2}$  bezüglich 1 Zoll Weite. Sie ging durch Deckel und Boden des Gefässes mittelst einer kreisförmigen Oeffnung von 1 Zoll Weite, in welches ein am breitem Ende  $1\frac{1}{2}$  Zoll weiter Trichter gepasst war. Das untere Ende der Kühlschlange befand sich in der Nähe der einen, das obere Ende in der Nähe der entgegengesetzten schmalen Seite des Gefässes. Am oberen Theil desselben war durch eine besondere Oeffnung

ein Thermometer eingelassen, dessen Quecksilberbehälter der Tiefe des Gefässes gleichstand. Es gab daher stets die mittleren Temperaturen Wassers in demselben an. Die Substanz, deren Verbrennungswärme bestimmt werden soll, wurde unter dem Trichter in der Weise verbrannt, dass der Zug aufwärts durch das Kühlrohr ging. Auf diese Weise übertrugen die Verbrennungsgase die Wärme durch das Kupfer auf das umgebende Wasser. Um den Einfluss der Wärmestrahlung zu compensiren, brachte man die Temperatur des Wassers unmittelbar vor dem Versuch um einige Grade — z. B. 5 — unter die der umgebenden Atmosphäre und liess die Verbrennung so lange andauern, bis die Temperatur des Wassers genau um eben so viel Grade über die der Atmosphäre gestiegen war. Man setzte dabei voraus, dass das Gefäss durch Strahlung und Leitung anfänglich eben soviel an Wärme gewinnen, als im Laufe des Versuchs verlieren würde. Um den Verlust durch Leitung zu mindern, stellte man den Apparat auf hölzerne Träger. Man überzeugte sich, dass dieser Calorimeter wirklich fähig ist, den Betrag der durch Verbrennung entwickelten Wärme aus den Verbrennungsproducten vollständig in sich aufzunehmen, indem man diese Producte in ein zweites Gefäss von gleicher Grösse und Beschaffenheit hindurchgehen liess, und fand, dass die Temperatur des Wassers in demselben nicht mehr stieg <sup>1)</sup>.

Die Daten, die man bei Versuchen mit diesem Calorimeter zu beobachten hat, sind folgende:

(n) das Gewicht der verbrannten Substanz

(w) „ „ des Wassers

(c) „ „ „ Kupfers

(s) die specif. Wärme des Kupfers

(t) „ Temperatur des Wassers unmittelbar vor dem Versuch

(t') „ „ „ „ am Schluss des Versuchs.

Streng genommen wären noch Correctionen für das Glas des Thermometers etc. anzubringen, welche jedoch bei einem ohnehin nur zu Annäherungsversuchen geeigneten Instrument vernachlässigt werden können. Durch Vervielfältigung des Gewichts des Kupfers mit seiner specif. Wärme erhält man die bezüglich der Wärmeabsorption äquivalente Menge Wasser. Wenn  $x$  die durch Verbrennung von 1 Gew.-Thl. eines Körpers erzeugte Wärmemenge bedeutet, so hat man für die Heizkraft desselben:

$$nx = (t' - t) (w + cs); x = \frac{(t' - t) (w + cs)}{n}$$

Ist z. B.  $n = 10$  Gew.-Thle.,  $w = 8900$  Gew.-Thle.,  $c = 1000$  Gew.-Thle.,  $s = 0,09515$  nach Regnault,  $t = 11^{\circ}\text{C.}$  und  $t' = 20^{\circ}\text{C.}$ , so wird  $x = \frac{(20 - 11) \times (8900 + 1000 \times 0,09515)}{10} = 8095$ ,

d. h. ein Theil des verbrannten Körpers vermag die Temperatur von 8095 Gew.-Thln. Wasser um  $1^{\circ}\text{C.}$  zu erhöhen.

<sup>1)</sup> Encyclop. Metropolitana 1830. Mixed Sciences Vol. II, p. 266.

Die Verbrennungswärme verschiedener Körper ist ausserdem von Lavoisier, Dulong, Despretz und Grassi bestimmt worden; die neuesten Versuche in diesem Felde verdankt man Silbermann<sup>1)</sup> und Andrews<sup>2)</sup>. Sie operirten mit einem nach denselben Grundsätzen construirten Apparat wie der Rumford'sche, nur dass für grössere Genauigkeit Sorge getragen war. Keine Correction wurde vernachlässigt und jede Vorsichtsmaassregel angewendet, um dadurch eine gute Uebereinstimmung der Resultate zu erhalten.

#### Untersuchung von Favre und Silbermann.

**Verbrennungswärme des Kohlenstoffs.** Favre und Silbermann experimentirten mit Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropischen Zuständen, als gewöhnliche Kohle, als Graphit und als Diamant. Diese beiden Beobachter und Andrews leiten die Abweichung ihrer Resultate von denen ihrer älteren Vorgänger davon her, dass jene eine erst von Dumas und Stas ausgesprochene Thatsache noch nicht kannten, die Thatsache nämlich, dass der Kohlenstoff bei seiner Verbrennung selbst im Sauerstoffgas stets neben Kohlensäure etwas Kohlenoxyd bildet, mithin bei seiner Verbrennung in demselben Verhältniss entsprechend weniger Wärme entwickelt wird, als bei der vollständigen Verbrennung, d. h. der ausschliesslichen Bildung von Kohlensäure. Da es nicht gelang, das Auftreten von Kohlenoxyd gänzlich zu verhindern, so blieb nur übrig, mit jedem Versuch eine genaue Bestimmung des Mengenverhältnisses zu verbinden, in welchem es neben der Kohlensäure auftritt. Es genügte zu diesem Ende, die Verbrennungsproducte durch Kalilauge, dann über glühendes Kupferoxyd und zuletzt nochmals durch Kalilauge zu leiten. Der erste Kaliapparat giebt die Menge der gleich bei der Verbrennung gebildeten, der zweite die dem Kohlenoxyd entsprechende Menge Kohlensäure. beide zusammen geben das Gewicht des überhaupt verbrannten Kohlenstoffs.

**Verbrennungswärme des Kohlenoxyds.** Um eine vollständige Verbrennung des Kohlenoxyds zu erzielen, fand man nach dem Vorgang von Dulong am besten, dieses Gas vorher mit etwa ein Drittel seines Volums Wasserstoff zu mischen. Zur genauen Ermittlung des zugesetzten Wasserstoffs liess man einen Theil der Gase auf ihrem Weg nach dem Calorimeter über glühendes Kupferoxyd streichen und bestimmte Kohlensäure und Wasser wie bei der sogenannten organischen Analyse. Im Mittel von zwei Versuchen erhielt man aus 1 Grm. Kohlenoxyd 2402,7 Wärmeeinheiten.

**Verbrennungswärme der Holzkohle.** Die zu den Versuchen bestimmte Kohle wurde auf verschiedenem Wege von den verunreinigenden

<sup>1)</sup> Annal. de Chem. et de Phys. [3] XXXIV, p. 357; XXXVI, p. 5; XXXVII, p. 406. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. 1848. XXXII, p. 321 und 426.



Bestandtheilen gereinigt und gab alsdann jedesmal übereinstimmende Resultate, sobald sie nur frei von Wasserstoff war. Dasselbe war der Fall, wenn man die Kohle längere Zeit einer Temperatur von ungefähr  $1000^{\circ}$  oder in der Rothglühhitze einem Strom von Wasserstoff-, Chlor- oder Stickstoffgas aussetzte und nachher ausglühte. Wie sich von selbst versteht, pflog man Correctionen bezüglich des etwaigen Rückhalts der Kohle an Wasserstoff und des durch unvollkommene Verbrennung gebildeten Kohlenoxyds. Eine grössere Reihe von Versuchen ergab so als mittleren Werth für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs in dem allotropischen Zustande der Holzkohle 8080 Wärmeeinheiten.

Aus der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds geht hervor, dass diejenige Quantität davon, welche 1 Grm. Kohlenstoff enthält, 5607 W.-E. entwickelt. Folglich werden bei Verbrennung von 1 Grm. Kohlenstoff zu Kohlenoxyd  $8080 - 5607 = 2473$  W.-E. frei, also auffallender Weise nicht die Hälfte der Gesamtwärmemenge, welche der Kohlenstoff bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure entwickelt, sondern weniger, während er doch die volle Hälfte Sauerstoff aufnimmt. Wahrscheinlich erklärt sich diese Erscheinung daraus, dass ein Theil der erzeugten Wärme durch den Uebergang des Kohlenstoffs aus dem festen in den gasförmigen Zustand als latent gebunden wird. Jedenfalls ist die frühere Annahme, wonach die Menge der bei der Verbrennung entwickelten Wärme dem Sauerstoffverbrauch proportional sein soll, durchaus irrig.

Dass die specifische Wärme und die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs einander nicht proportional sind, giebt folgende Zusammenstellung zu erkennen:

	Verbrennungswärme	Specif. Wärme
Holzkohle . . . .	8080	0,24150
Kohle der Gasretorte	8047,3	0,20360
Künstlicher Graphit .	7762,3	0,19702
Natürlicher „ .	7796,6	0,20187
Diamant . . . .	7770,1	0,14687

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigte der Diamant: vor dem Versuch auf 400 bis  $500^{\circ}\text{C.}$  erhitzt und wieder abgekühlt, ergab sich die Verbrennungswärme = 7878,7, also um 108,6 W.-E. höher, als ohne vorgängiges Ausglühen.

**Verbrennungswärme des Wasserstoffs.** Im Mittel von sechs gut übereinstimmenden Resultaten gab 1 Grm. Wasserstoff 34462 W.-E.; das Gewicht des jedesmal verbrannten Wasserstoffs bestimmt man aus dem Gewicht des durch die Verbrennung gebildeten Wassers.

**Verbrennungswärme des Sumpfgases.** Sumpfgas,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , durch Erhitzen von essigsauerm Natron mit Baryt dargestellt, gab durch Verbrennung mit Sauerstoff im Mittel von drei Versuchen eine Verbrennungswärme von 13063 W.-E. Da dieses Gas genau 3 Gew.-Thle. Kohlenstoff auf 1 Gew.-Thl. Wasserstoff enthält, so berechnet sich die mittlere

Verbrennungswärme aus den Bestandtheilen zu  $\frac{3 \times 8080 + 1 \times 34462}{3 + 1}$

= 14675,5 statt 13063 W.-E. des Versuchs. Angenommen ferner, die Verbrennungswärme des gebundenen Wasserstoffs sei nicht verschieden von der des freien, so berechnet sich die des Kohlenstoffs im Sumpfgas zu

$$\frac{3x + 34462}{3 + 1} = 13063, \text{ woher } x = 5930,0$$

**Verbrennungswärme des ölbildenden Gases.** Das ölbildende Gas,  $C_4H_{10}$ , gab bei seiner Verbrennung in zwei Versuchen 11857,8 W.-E. Berechnet man nach seiner Zusammensetzung (6 Gew.-Thle. Kohlenstoff und 1 Gew.-Thl. Wasserstoff) die Verbrennungswärme aus den Bestandtheilen, so findet man  $\frac{6 \times 8080}{6 + 1} = 6925,7$  für den Kohlen- und  $\frac{1 \times 34462}{6 + 1} = 4923$  für den Wasserstoff, zusammen 11848,8 W.-E., d. i. fast die direct gefundene Zahl.

Nach Favre und Silbermann ist die durch Kohlenstoff entwickelte Wärmemenge bei der Verbrennung mittelst des im Stickoxydul enthaltenen Sauerstoffs viel höher, nämlich im Verhältniss von 8080 : 11158 W.-E., also um 3078 W.-E. als bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff. Ist dies richtig, so müssten Stick- und Sauerstoff bei ihrer directen Verbindung, diese als möglich vorausgesetzt, Kälte entwickeln.

**Berthier's Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Brennstoffe.** Auf die, wie gezeigt, irrige Voraussetzung, als stehe die Verbrennungswärme im geraden Verhältniss zum Verbrauch an Sauerstoff, gründete Berthier die Methode, die Brennstoffe zur Bestimmung der Verbrennungswärme mit Bleioxyd zu verbrennen. Holzkohle mit Bleioxyd gemengt giebt in der Glühhitze Kohlensäure und eine äquivalente Menge reducirtes Blei. Bei Substanzen, welche Kohlenstoff frei von jedem andern auf das Bleioxyd reducirend wirkenden Körper enthalten, mag diese einfache und handliche Methode anwendbar sein und vergleichbare Resultate liefern. Bei Gegenwart von Wasserstoff jedoch — der bei keinem Brennstoff, selbst Holzkohle und Coaks, fehlt — lassen sich keine sichern Schlüsse darauf gründen. Bekanntlich reduciren 3 Thle. Kohlenstoff ebensoviel Bleioxyd wie 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, während sich die Verbrennungswärmen dieser Stoffe wie 8 : 34 verhalten. Mithin entspricht die gleiche Gewichtsmenge reducirtes Blei einer Verbrennungswärme des Kohlenstoffs von  $3 \times 8 = 24$  und einer Verbrennungswärme des Wasserstoffs von  $1 \times 34 = 34$ . Für wasserstoffhaltige Brennstoffe ist die Berthier'sche Methode daher nicht anwendbar. Was die Ausführung derselben anbelangt, so schreibt Berthier<sup>1)</sup> vor, den Brennstoff aufs Feinste zu zer-

<sup>1)</sup> Traité des Essais I, 228.

kleinern, Holz mittelst Rassel oder Säge, und mit einem Ueberschuss von Bleiglätte — zwischen 20 und 40 Gew.-Thln. — zu mischen, die Mischung in einen unten spitz zulaufenden Tiegel zu bringen und darüber eine Schicht Glätte des 20- bis 30fachen Gewichts einzutragen. Der Tiegel, welcher nicht mehr als halbvoll sein soll, wird mit einem Deckel bedeckt und allmählig erhitzt bis die Glätte schmilzt und die Entwicklung von Gas aufgehört hat. Anfangs schäumt die Mischung stark auf. Ist vollständige Schmelzung eingetreten, so soll man noch 10 Minuten lang verstärkte Hitze geben, um die Abscheidung des Bleikönigs am Boden zu befördern. Man hat sich besonders zu hüten, dass kein Kohlenoxyd aus dem Tiegelofen bei der Reduction des Bleies mitwirkt. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, nimmt den Bleikönig heraus und wiegt ihn. Wiederholungen des Versuchs zur Controle sollten nicht unterlassen werden. Forchhammer empfiehlt eine Mischung von 3 Gew.-Thln. Glätte mit 1 Gew.-Thl. Chlorblei, weil diese einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als Bleiglätte allein und die Tiegel weniger angreift<sup>1)</sup>.

## Verbrennungswärmen verschiedener Körper.

1 Gramm	verbrannt mittelst	gab		nach:
		Verbren- nungs-Pro- ducte	Wärme Einhei- ten	
Diamant . . . . .	Sauerstoff	Kohlensäure	777,0	F. u. S.
Graphit, natürl. . . . .	"	"	7811,5	"
" " andere Probe . . . . .	"	"	7781,7	"
Graphit künstlich, v. Hohöfen . . . . .	"	"	7787,5	"
" andere Probe . . . . .	"	"	7737,1	"
Kohle aus Gasretorten . . . . .	"	"	8047,3	"
Holzkohle . . . . .	"	"	7273	Lavoisier.
" . . . . .	"	"	7167	Dulong.
" . . . . .	"	"	7912	Despretz.
" . . . . .	"	"	7714	Grassi.
" . . . . .	"	"	8080	F. u. S.
" . . . . .	"	"	7900	Andrews.
Kohle aus Zucker . . . . .	"	"	8039,8	F. u. S.
Holzkohle . . . . .	"	Kohlenoxyd	2473	"
" . . . . .	"	"	2227	Andrews.
" . . . . .	Stickoxyd	Khls. u. Stkst.	11158,2	F. u. S.
Kohlenoxyd . . . . .	Sauerstoff	Kohlensäure.	2402,7	"
Wasserstoff . . . . .	"	Wasser	34,462	"
" . . . . .	"	"	33808	Andrews.
" . . . . .	"	"	34743	Dulong.
" . . . . .	"	"	34666	Grassi.

Anmerk.: F. u. S. = Favre und Silbermann.

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeitung 1846, S. 465.

1 Gramm	verbrannt mittelst	gab		nach:
		Verbren- nungs-Pro- ducte	Wärme Einhei- ten	
Wasserstoff . . . . .	Chlor	Chlorwassrst.	23783,3	F. u. S.
Sumpfgas, $C_2H_4$ . . . . .	Sauerstoff	Khls. u. Wssr.	13063	"
" . . . . .	"	"	13108	Andrews.
Öelbildendes Gas, $C_4H_4$ . . . . .	"	"	11857,8	F. u. S.
" " . . . . .	"	"	11942,0	Andrews.
Alkohol, wasserfrei . . . . .	"	"	7183,6	F. u. S.
" " . . . . .	"	"	6850	Andrews.
Schwefel, natürl., sehr rein . . . . .	"	Schwflg. Sre.	2220,9	F. u. S.
" " opak . . . . .	"	"	2249	"
" vor 7 Jahr. geschmolz. . . . .	"	"	2216,8	"
" 1 Std. nach der Kry- stallisation geschmolzen . . . . .	"	"	2258,6	"
Schwefel, weich, 1 Std. nach der Schmelzung . . . . .	"	"	2253,2	"
" Schwefelblumen . . . . .	"	"	2307	Andrews.
Schwefelkohlenstoff . . . . .	"	{ Schweflg. } { Säure u. } { Kohlensre }	3400,5	F. u. S.
Phosphor . . . . .	"	Phosphrg.Sr.	5747	Andrews.
Zink . . . . .	"	Zinkoxyd	1301	"
Eisen . . . . .	"	{ Eisenoxy- } { duloxyd }	4134	"

Anmerk.: F. u. S. = Favre und Silbermann.

### Intensität der durch die Brennstoffe entwickelten Wärme.

Angenommen 1 Grm. Kohlenstoff (im Zustand wie in der Holzkohle) verbrenne gerade mit der zur Bildung von Kohlensäure erforderlichen Menge Sauerstoff, und es finde Verlust an Wärme weder durch Strahlung noch durch Leitung statt, so erhält man die Verbrennungstemperatur — die specif. Wärme der Kohlensäure und der Kohle sowie ihre anfängliche Temperatur gleichgesetzt — wenn man die Verbrennungswärme durch das Gewicht des Verbrennungsproducts dividirt und nun durch die anfängliche Temperatur der Kohle und des Sauerstoffs vermehrt. Allein die specif. Wärme der Kohlensäure ist, wie man weiss, keineswegs dieselbe wie die der Kohle; es ist daher das Gewicht der gebildeten Kohlensäure noch mit der specif. Wärme derselben zu vervielfältigen. Setzt man der Einfachheit halber die Temperatur der betheiligten Körper vor der Verbrennung =  $0^\circ C$ . und einen gleichbleibenden Luftdruck von  $0,760^m$  voraus, so hat man, wenn  $c$  das Gewicht der Kohle in Grammen,  $p$  die Verbrennungswärme derselben,  $s$  die specif. Wärme der Kohlensäure und  $T$  die gesuchte Verbrennungswärme bedeutet, zunächst für das Gewicht der Kohlensäure

$= 2,67 c$  und für die Anzahl der freiwerdenden Wärmeeinheiten  $= p c$ ; daher

$$T = \frac{p c}{(c + 2,67 c) s}$$

Diese Formel drückt lediglich den Werth des theoretischen Maximums der Verbrennungstemperatur aus, welche die Kohle durch Verbrennung im Sauerstoff entwickelt. Geschieht die Verbrennung in atmosphärischer Luft, so hat der Stickstoff nur den Einfluss als unthätiger Körper, indem er Wärme absorbirt, die Verbrennungstemperatur zu mindern. Es sei das Gewicht des Stickstoffs in Grammen  $= n$  und seine specif. Wärme  $= s$ , so ist

$$T = \frac{p c}{(c + 2,67 c) s + n s'}$$

Bei Gegenwart von Wasser erleidet die Verbrennungstemperatur eine noch stärkere Einbusse, besonders wenn man demjenigen Antheil Wärme Rechnung trägt, der bei dem Uebergang des Wassers in Dampf als latente Wärme gebunden wird. Es sei  $w$  das Gewicht des Wassers in Grammen,  $s''$  die specif. Wärme des Wasserdampfs und  $l$  seine latente Wärme, so wird dann

$$T = \frac{p c - w l}{(c + 2,67 c) s + n s' + w s''}$$

Für den Fall der Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoff hat man, wenn  $p'$  die Verbrennungswärme des ersteren in Wärme-Einheiten und  $h$  sein Gewicht in Grammen bezeichnet,

$$T = \frac{p' h - (h + 8 h) l}{(h + 8 h) s''}$$

Die latente Wärme des gebildeten Wasserdampfs ist bei der theoretischen Berechnung der Verbrennungswärme abzuziehen, obwohl sie bei den Versuchen mit dem Pyrometer, wo der Wasserdampf verdichtet wird, als fühlbare Wärme auftritt und berechnet ist.

In dem Fall, dass Kohlen- und Wasserstoff gemeinschaftlich verbrennen, und zwar in atmosphärischer Luft, wird

$$T = \frac{p c + p' h - 9 h l}{(c + 2,67 c) s + 9 h s'' + n s'}$$

Die unvollkommene Verbrennung, d. h. wenn ein Theil des Kohlenstoffs nun zu Kohlenoxyd wird, bedingt ebenfalls eine Minderung der Verbrennungstemperatur. Ist  $c$  das Gewicht des zu Kohlenoxyd verbrennenden Antheils Kohlenstoff,  $p''$  die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds und  $s'''$  die specif. Wärme desselben, so hat man für

$$T = \frac{p c + p'' c' + p' h - 9 h l}{(c + 2,67 c) s + (c' + 1,33 c') s''' + 9 h s'' + n s'}$$

Wenn ein unverbrennlicher fester Körper zugegen ist, wie die Asche

der Brennstoffe, so hat man  $T$  noch mit dem Product aus dem Gewicht desselben in seine specif. Wärme zu dividiren.

Bei der Verbrennung von Brennstoffen in der Ausübung mittelst atmosphärischer Luft wird man aus mehrfachen Gründen stets gegen das theoretische Maximum der Verbrennungshitze zurückbleiben. Zunächst wegen des Verlustes durch Strahlung, bei Windöfen z. B. vom Rost aus, bei Gebläseöfen, welche unten geschlossen sind, nur mittelbar, aber immer merklich, weil sich zuletzt die Ofenwände erhitzen und ihrerseits durch Strahlung Wärme abgeben. Andere Quellen von Verlusten beruhen in der Zerstreuung der Wärme durch Leitung, nicht bloss durch die Wände der Feuerungen, sondern auch durch Vermittelung des zur Unterhaltung des Feuers nothwendigen Luftstroms, der durch dasselbe hindurchgeht. Jeder Ueberschuss von Luft wird diesen Verlust, der ohnehin in der Regel bedeutender ist als man anzunehmen sich geneigt fühlt, ohne Ersatz vermehren.

Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist, wie S. 59 gezeigt worden, bedeutend höher als die des Kohlenstoffs. Umgekehrt verhält es sich mit der Verbrennungshitze. In der That nimmt man die Verbrennungswärme beider Körper in runder Zahl zu 8080 und 34000 Wärme-Einheiten und die latente Wärme des Dampfs zu 537 Grad<sup>1)</sup> an, so ist die Verbrennungstemperatur, erzeugt durch 1 Grm. Kohle

$$T = \frac{8080}{3,67 \times 0,2164} = 10173,9^{\circ}$$

und durch 1 Grm. Wasserstoff

$$T = \frac{34000 - (537 \times 9)}{9 \times 0,475^2)} = 6822,7^{\circ}$$

durch 1 Grm. Kohlenoxyd endlich

$$T = \frac{2403}{1,57 \times 0,2164} = 7072,8^{\circ}$$

Aus diesen Berechnungen — welche die specif. Wärme der Kohlen-säure und des Wasserdampfs bei allen Temperaturen als gleichbleibend voraussetzen — folgt, dass ein Brennstoff eine um so grössere Hitze erzeugt, je grösser sein Kohlenstoffgehalt ist. Daher hat man von jeher Holzkohle, Coaks und wasserstoffarme Steinkohlen, wie die von Süd-Wales, für Hüttenprocesse vortheilhaft gefunden, besonders für den Eisenhob-ofenbetrieb. Diesem Vorzug der Kohle gegenüber ist ihre Leicht- oder Schwerverbrennlichkeit nicht zu übersehen. Ein reiner Graphit z. B., obwohl er aus blossem Kohlenstoff besteht, würde der Holzkohle im Hüttenwesen wegen seiner grossen Schwerverbrennlichkeit bezüglich der ent-

---

<sup>1)</sup> Nach Regnault ist der Gesamtbetrag der im Dampf von 100°C. enthaltenen Wärme = 637; einschliesslich der 100° fühlbaren Wärme. Unter obigen Voraussetzungen, die eine Temperatur unter 100° ausschliessen, ist natürlich 637 — 100 = 537 in Ansatz zu bringen. — <sup>2)</sup> Nach Regnault.

wickelten Pyrometergrade nachstehen. Denn der entwickelte Hitzgrad ist zugleich eine Function der Zeit, insofern bei langsamer Verbrennung die Verluste durch Strahlung und Leitung wachsen.

### Heizkraft der Brennstoffe.

Eine Bestimmung der Heizkraft der gebräuchlichen Brennstoffe nach wissenschaftlich genauer Methode (wie bei den Elementen derselben S. 57 ff.) ist seit Rumford und Hassenfratz<sup>1)</sup> nicht gemacht worden. Sie fanden die Heizkraft vollkommen trocknen Holzes, jener = 3654, dieser = 3675 Wärme-Einheiten. Vergleicht man dieses Ergebniss mit der aus der Elementarzusammensetzung berechneten Heizkraft, so hat man von

$$\begin{array}{rcl} 0,50 \text{ Kohlenstoff} & \frac{8080}{2} & \dots\dots\dots = 4040 \\ 0,01 \text{ Wasserstoff im Ueberschuss} & = \frac{34000}{100} & \dots\dots\dots = 340 \\ & & \hline & & 4380 \end{array}$$

davon ab die durch das gebildete Wasser

$$\text{gebundene Wärme mit} \dots\dots\dots 0,55 \times 537 = 295$$

$$\text{bleibt Heizkraft für das trockne Holz} \dots\dots\dots 4085 \text{ W.-E.}$$

Es stimmt also, obige Versuche als richtig vorausgesetzt, die direct gefundene Heizkraft der Brennstoffe nicht gut mit derjenigen, welche sich aus den Elementen im unverbundenen Zustand berechnet.

$$\begin{array}{rcl} \text{Beim lufttrocknen Holz von 20 Proc. Wassergehalt hat man ebenso} & & \\ \text{aus 0,40 Kohlenstoff} & \dots\dots\dots & 3232 \\ \text{„ 0,07 Wasserstoff im Ueberschuss} & \dots\dots\dots & 238 \\ & & \hline & & 3470 \end{array}$$

davon ab die latente Wärme des hygroσκο-

$$\text{pischen und des gebildeten Wassers mit} \quad 0,632 \times 537 = 339$$

$$\text{bleibt Heizkraft des lufttrocknen Wassers} \quad 3131 \text{ W.-E.}$$

Man hat in der neueren Zeit vielfach und durch Versuche in grossem Maassstab die Steinkohlen in Bezug auf ihre Fähigkeit verglichen, in Dampfkesseln Dampf zu entwickeln. Dabei muss man jedoch erwägen, dass nicht bloss die Natur oder Gattung der Kohle, sondern auch ebensoschr die Art von Einfluss ist, wie sie gebrannt wird. Es können z. B. drei Arten: Holzkohle, Kokes und Anthracit existiren, welche ganz gleiche Heizkraft besitzen und in sehr verschiedener Weise brennen. Die poröse Holzkohle ist leichtbrennbar, wird also auch unter gleichen Umständen am schnellsten verzehrt; umgekehrt der Anthracit, während Kokes zwischen beiden steht. Ein Tiegel in einem Windofen erhitzt sich daher mit jener gleichmässiger, während bei Anthracit sein Boden weiss, sein Rand schwach rothglühend ist. Der Anthracit hat

<sup>1)</sup> Péclet, Traité de la Chaleur appl. 2me édit. Paris 1843. T. II, p. 60.

mit anderen Worten das Eigenthümliche, rasch eine intensive Hitze zu entwickeln, die aber nur wenige Zoll über den Rost reicht. Aehnliche Unterschiede werden auch Brennmateriale gleicher Zusammensetzung bezüglich der Dampfentwicklung zeigen.

Der Hüttenmann würde daher fehlen, wenn er sich bei der Wahl seines Brennstoffs ausschliesslich nach der blossen Heizkraft richten wollte, wie er ebenso fehlt, wenn er dabei blossen äusseren Kennzeichen folgt, wie manche „Praktiker“ thun, denen zum Exempel genügt eine Steinkohle zu verwerfen, wenn sie nicht den und den Glanz oder die und die Farbe besitzt.

### Eintheilung der Brennstoffe.

#### 1. Holz.

A. Hartes Holz.

B. Weiches Holz.

#### II. Kohlen, fossile.

A. Braunkohle.

B. Steinkohle.

C. Anthracite.

1. Lignite. 2. Erdige  
Braun-  
kohle.

1. Nicht-  
backende  
sauerstoff-  
reiche.

2. Backende.

3. Nicht-  
backende  
kohlen-  
stoffreiche.

#### III. Verkohlungsproducte.

A. Holzkohle.

B. Torfkohle.

C. Kokes.

#### IV. Gasförmige Brennstoffe.

A. Kohlenoxyd.

B. Wasserstoff.

C. Kohlenwasserstoff.

#### Vom Holze.

Das Holz besteht im Wesentlichen aus Holzfaser (Cellulose) und einer kleinen Menge unorganischer Bestandtheile. Dazu kommt, unter den gewöhnlichen Umständen, ein beträchtlicher Gehalt an Wasser, der sich durch Wärme unterhalb der Zersetzungstemperatur des Holzes austreiben lässt. Die Holzfaser ist bei allen Holzarten von gleicher Zusammensetzung, von welchen sonstigen organischen Substanzen sie auch begleitet sein mag. Bei der Geringfügigkeit der Quantität der letzteren bildet die Cellulose den eigentlichen brennbaren Theil des Holzes. Die verschiedenen Holzarten weichen in ihrer äusseren Beschaffenheit sehr von einander ab: einige sind leicht, weich, von lockerem, andere schwer, hart und von dichtem Gewebe. Man hat sie danach in zwei Classen eingetheilt; nämlich in leichte und weiche Hölzer wie das Tannenholz, und in schwere oder harte wie Eichen. Das Verhalten der Hölzer beim Brennen hängt natürlich, wie Jedermann weiss, von dieser Beschaffenheit ab.



Da das Holz zur Hervorbringung hoher Hitzgrade nicht geeignet ist, so findet es in der Metallurgie als solches selten Anwendung; man pflegt es daher gewöhnlich zu verkohlen. Die Wahl des zu verwendenden Holzes hängt zunächst von der Art der Bestände in der Umgebung der Hütten ab. Folgende sind die am gewöhnlichsten vorkommenden Holzarten:

Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name	Französischer Name
<i>Acer pseudoplatanus</i> L. . . . .	Ahorn . . . . .	Sycamore . . . . .	Sycomore
<i>Betula alba</i> L. . . . .	Birke . . . . .	White birch . . . . .	Bouleau
<i>Alnus glutinosa</i> G. . . . .	Erle . . . . .	Alder . . . . .	Aune
<i>Carpinus betulus</i> L. . . . .	Hainbuche . . . . .	Hornbeam . . . . .	Charme
<i>Fagus sylvat.</i> L. . . . .	Buche . . . . .	Beech . . . . .	Hêtre
<i>Fraxinus excelsior</i> L. . . . .	Esche . . . . .	Ash . . . . .	Frêne
<i>Populus tremula</i> L. . . . .	Espe . . . . .	Poplar (aspen) . . . . .	Tremble
„ <i>nigra</i> L. . . . .	Schwarzpappel . . . . .	Black poplar . . . . .	Peuplier noir
„ <i>fastigiata</i> Pers. *) . . . . .	Ital. Pappel . . . . .	Lombardy poplar . . . . .	„ d'Italie
<i>Quercus robur</i> L. } . . . . .	Eiche . . . . .	{ Oak . . . . .	Chêne
„ <i>ilex</i> L. } . . . . .		{ Evergreen oak . . . . .	Yeuse
<i>Tilia europaea</i> L. . . . .	Linde . . . . .	Lime (linden-tree) . . . . .	Tilleul
<i>Aesculus hippocastanum</i> L. . . . .	Roskastanie . . . . .	Horse chestnut . . . . .	Marronnier d'Inde
<i>Salix alba</i> L. . . . .	Weisse Weide . . . . .	White willow . . . . .	Saule
„ <i>caprea</i> L. . . . .	Saalweide . . . . .	Great roundleaved willow . . . . .	Saule Marceau
<i>Ulmus campestris</i> L. . . . .	Ulme . . . . .	Elm . . . . .	Orme
<i>Abies excelsa</i> D. C. . . . . ( <i>Pinus abies</i> L.) . . . . .	Edeltanne . . . . .	Spruce fir . . . . .	Faux sapin
<i>Abies pectin.</i> D. C. . . . . ( <i>Pinus picea</i> L.) . . . . .	Fichte . . . . .	Silver fir . . . . .	Sapin commun
<i>Larix europ.</i> D. C. . . . .	Lärche . . . . .	Larch . . . . .	Melèze
<i>Pinus sylvestris</i> L. . . . .	Kiefer . . . . .	Scotch fir . . . . .	Pin sauvage (de Genève)

\*) Varietät von *P. nigra*.

**Elementarzusammensetzung des Holzes.** Im Nachstehenden ist eine Uebersicht der Versuche von Chevandier<sup>1)</sup> gegeben. Für jede einzelne Analyse sammelte und mischte man die Sägespäne vom oberen, unteren und mittleren Theil des Stammes, einschliesslich Rinde und Splint. Diese Sägespäne, welche der mittleren Zusammensetzung des Holzes entsprechen, wurden im Vacuum bei 140° C. getrocknet.

<sup>1)</sup> Recherches sur la composition élémentaire des différents bois etc. Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. X, p. 129. 1844.

Nr.	Name	Alter und Theil	Ausschliesslich der Asche.				Asche	Mittlere Zusammensetzung ausschliesslich der Asche			
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
1	Buche . . .	70 Jahr . . . . .	49,89	6,13	43,09	0,88	0,86	49,89	6,07	43,11	0,93
2	" . . .	58 " . . . . .	49,96	6,02	42,79	1,23	1,00				
3	" . . .	69 " . . . . .	49,75	6,04	43,09	1,12	0,88				
4	" . . .	Astholz . . . . .	50,49	6,11	42,64	0,76	2,15				
5	" . . .	Zweige . . . . .	49,62	6,12	43,58	0,67	1,29				
6	" . . .	Prügelh. 25-b. 30jhr. St.	51,15	6,31	41,74	0,80	1,50	51,08	6,23	41,61	1,08
7)	" . . .	dito Aeste 70-b. 80jr. "	51,24	6,15	41,35	1,26	1,94				
8)	" . . .	" . . .	51,06	6,22	41,75	0,97	1,71				
9	" . . .	dito Aeste 120jähr. "	50,88	6,25	41,60	1,27	1,93				
10	Eiche . . .	120 Jahr . . . . .	50,97	6,02	41,96	1,05	2,43	50,64	6,03	42,05	1,28
11	" . . .	Aeste der vorigen . .	51,01	6,00	41,72	1,26	2,03				
12	" . . .	Zweige der " . . .	50,09	6,07	42,31	1,52	1,68				
13	" . . .	Prügelh. 30jähriger St.	50,82	6,23	41,98	0,97	1,45				
14	" . . .	" 50 " "	50,73	—	—	0,99	1,56	50,89	6,16	41,94	1,01
15	" . . .	" 70 " "	50,93	6,15	41,91	1,01	2,10				
16	" . . .	" 130 " "	51,08	6,10	41,74	1,08	2,16				
17	Birke . . .	60 Jahr . . . . .	50,59	6,21	42,16	1,03	0,71	50,61	6,23	42,04	1,12
18	" . . .	Aeste v. Nr. 17 . . .	50,79	6,29	41,48	1,44	1,03				
19	" . . .	Zweige v. Nr. 17 . .	50,48	6,20	42,43	0,89	0,60				
20	" . . .	Prügelh. 30jähr. Stm.	52,21	6,36	40,24	1,19	1,16	51,93	6,31	40,69	1,07
21	" . . .	" 35 " "	51,61	6,32	40,95	1,12	1,54				
22	" . . .	dito Aeste 50-b. 60jr. St.	51,97	6,25	40,89	0,89	1,26				
23	Pappel . .	Stamm u. Zweige 25j.	50,31	6,31	42,39	0,98	1,86				
24	" . . .	Prügelh. Aeste 25jähr.	51,02	6,28	41,65	1,05	2,98				
25	Weiden . .	20 Jahr . . . . .	51,75	6,19	41,08	0,98	3,67	4,57			
26	" . . .	Prügelh. v. Nr. 25 . .	54,03	6,56	37,93	1,48	4,57				
Mittel			51,215	6,237	41,449	1,008	1,772				

Die folgende Tabelle enthält die Analysen von Petersen und Schödler<sup>1)</sup> und die von Heintz<sup>2)</sup>, (letztere unter Nr. 27, 29, 31, 33, 34, 40, 41). Sie enthalten einen kleinen Fehler von der durch die Asche zurückgehaltenen Kohlensäure herrührend, ein Fehler, der jedoch nicht über 0,2 Proc. betragen kann. Die Proben sind sämmtlich vom Stamm entnommen.

Nr.	Name des Baumes	Im aschenfreien Holz			
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
27	Eiche . . . . .	48,94	5,94	43,09	2,03
28	„ . . . . .	49,43	6,07	44,50	—
29	Buche . . . . .	48,29	6,00	45,14	0,57
30a	Rothbuche . . . . .	48,18	6,28	45,54	—
30b	Gewöhnliche Buche . . . . .	48,53	6,30	45,17	—
31	Birke . . . . .	48,89	6,19	43,93	0,99
32	„ . . . . .	48,60	6,37	45,02	—
33	Hainbuche . . . . .	48,08	6,12	44,93	0,87
34	Erle . . . . .	48,63	5,94	44,75	0,68
35	„ . . . . .	49,20	6,22	44,59	—
36	Esche . . . . .	49,35	6,07	44,56	—
37	Roskastanie . . . . .	49,08	6,71	44,21	—
38	Schwarzpappel . . . . .	49,70	6,31	43,99	—
39	Linde . . . . .	49,41	6,86	43,73	—
40	Kiefer, alt . . . . .	49,87	6,09	43,41	0,63
41	„ jung . . . . .	50,62	6,27	42,58	0,53
42	„ . . . . .	49,94	6,25	43,81	—
43	Edeltanne . . . . .	49,95	6,41	43,65	—
44	Fichte . . . . .	49,59	6,38	44,02	—
45	Lärche . . . . .	50,11	6,31	43,58	—
46	Apfel . . . . .	48,90	6,23	44,83	—
47	Buchs . . . . .	49,37	6,52	44,11	—
48	Wallnuss . . . . .	49,11	6,44	44,44	—
Mittel		49,21	6,27	44,52 nebst Stickstoff.	—

**Wassergehalt des Holzes.** Der, wie bemerkt, beträchtliche Wassergehalt des Holzes wechselt nach der Natur des Baumes, nach dem Theil desselben, nach der Jahreszeit der Fällung, und nach dem Standort. Wenn Holz unter günstigen Umständen der atmosphärischen Luft längere Zeit ausgesetzt wird, so verliert es den grösseren Theil seines Wassergehaltes; aber sämmtliche Holzarten halten in dem lufttrocknen Zustand noch 18 bis 20 Proc. Wasser zurück, ein Umstand von grösster

<sup>1)</sup> Ueber den absoluten Werth der gebräuchlichsten Holzarten als Brennmaterial  
<sup>2)</sup> Annal. der Pharm., Trommsdorf, Liebig etc. Bd. XVII, 139. — — <sup>2)</sup> Brix, Untersuchung der Heizkraft der wichtigsten Brennstoffe d. pr. Staats. Berlin 1853.

Wichtigkeit für die Anwendung des Holzes als Brennstoff. Das hygroskopische Wasser des Holzes verflüchtigt sich bei 100° bis 120° C. unter entsprechendem Gewichtsverlust, worüber Violette<sup>1)</sup> folgende Beobachtungen mittheilt.

Temperatur	100 Theile dieser Hölzer gaben Wasser:			
	Eiche	Esche	Ulme	Wallnuss
125° C.	15,26	14,78	15,32	15,55
150° C.	17,93	16,19	17,02	17,43
175° C.	32,13	21,22	36,94	21,00
200° C.	35,60	27,51	33,38	41,77
225° C.	44,31	33,38	40,56	36,56

Von 200° C. ab beginnt bereits die Zersetzung des Holzes und verflüchtigt sich mehr als blosses Wasser. Die von Violette untersuchten Hölzer waren zwei Jahre lang aufbewahrt. Bei jedem Versuch hatte er die Probe zwei Stunden lang einem Strom von überhitztem Wasserdampf ausgesetzt, dessen Temperatur allmähig von 125° bis 200° C. gesteigert wurde. Bleibt in der Art künstlich ausgetrocknetes Holz der Luft ausgesetzt, so zieht es so viel Wasser an, als etwa dem lufttrocknen Zustand entspricht<sup>2)</sup>.

Af Uhr<sup>3)</sup> wies nach, dass die Austrocknung des Holzes in der Luft durch Entfernung der Rinde bedeutend gefördert wird. Er fand bei vergleichenden Versuchen mit Bäumen, sämmtlich nach dem Saffttrieb im Juni gefällt und in bedeckten Räumen in Stücken von verschiedener Grösse zum Austrocknen hingelegt, von denen einige berindet, andere entrindet waren:

	Gewichtsverlust des Holzes in Procenten			
	Juli	August	September	October
Ohne Rinde . . . . .	34,53	38,77	39,34	39,62
Mit Rinde . . . . .	0,41	0,84	0,92	0,98

Danach war nach Ablauf von drei Monaten das umrindete Holz völlig lufttrocken, während das berindete noch nicht 1 Proc. seines Gewichts Wasser verloren hatte. Junges Holz von Zweigen der verschiedenen Baumarten enthält doppelt so viel Wasser als das Holz älterer Zweige und Stämme.

1) Annal. de Chim. et de Phys. T. III, p. 39, 307. — 2) Schubarth, Handbuch Bd. III, S. 217. — 3) Anleitung zur vortheilhaften Verkohlung des Holzes etc. Aus dem Schwedischen von Blumhoff. Giessen 1820, S 13.

Der Zusammenhang der Trockenheit des Holzes mit dem specifischen Gewicht geht aus folgender Uebersicht hervor<sup>1)</sup>:

Name des Baumes	Specifisches Gewicht		Wassergehalt Proc.	
	frisch gefällt	lufttrocken	frisch gefällt	lufttrocken
Quercus robur . . . .	1,0754	0,7075	34,7	16,64
„ pedunculata . . .	1,0494	0,6777	35,4	—
Salix alba . . . . .	0,9859	0,4873	50,6	—
Fagus sylvatica . . .	0,9822	0,5907	39,7	18,56
Ulmus campestris . .	0,9476	0,5474	44,5	18,20
Carpinus betulus . . .	0,9452	0,7695	18,6	—
Larix europaea . . .	0,9205	0,4735	48,6	—
Pinus sylvestris . . .	0,9121	0,5502	39,7	—
Acer pseudoplatanus .	0,9036	0,6592	27,0	18,63
Fraxinus excelsior . .	0,9036	0,6440	28,7	—
Betula alba . . . . .	0,9012	0,6274	30,8	19,38
Pyrus aucuparia . . .	0,8993	0,6440	28,3	—
Abies excelsa . . . .	0,8941	0,5550	37,1	17,58
„ pectinata . . . . .	0,8699	0,4716	45,2	—
Pyrus torminalis . . .	0,8633	0,5910	32,3	—
Aesculus hippocastanum	0,8614	0,5794	38,2	—
Alnus glutinosa . . . .	0,8571	0,5001	41,6	—
Tilia europaea . . . .	0,8170	0,4390	47,1	18,97
Populus nigra . . . .	0,7795	0,3656	51,8	—
„ tremula . . . . .	0,7654	0,4302	43,7	—
„ fastigata . . . . .	0,7634	0,3931	48,2	19,55
Salix capraea . . . . .	0,7155	0,5289	60,0	—

Der Wassergehalt des lufttrocknen Holzes ist natürlich abhängig und wandelbar mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft; beim Uebergang in den lufttrocknen Zustand erleidet das Holz eine Schwindung von ein Zehntel seines Volumens<sup>2)</sup>.

Im frischgefallten Holz ist der Wassergehalt am geringsten am Ende des Jahres und am höchsten im Frühjahr, nach Schübler und Neuffer z. B. bei<sup>3)</sup>

Namen der Holzart	Wassergehalt	
	im Januar	im April
Abies excelsa . . . .	52,7	61,0
Carylus avellana . .	40,9	49,2
Aesculus hippocast. .	40,2	47,1
Acer pseudoplatanus	33,6	40,3
Fraxinus excelsior .	28,8	8,6

<sup>1)</sup> Nach Schübler und Neuffer; Schubarth's Handbuch etc. Bd. III. S. 217.

— <sup>2)</sup> Karsten, System der Metallurgie Bd. III, S. 23. — <sup>3)</sup> Karsten, System der Metallurgie Bd. III, S. 21.

Nach Werneck besitzt das Holz von hochgelegenen Standorten und von geschlossenen Beständen ein dichteres Gefüge, als das der Ebene und von einzeln stehenden Bäumen; auch scheint die Dichte bei trockenem Boden grösser als bei feuchtem <sup>1)</sup>.

**Specifisches Gewicht des Holzes.** Bei einem so porösen Körper wie Holz muss das specifische Gewicht nothwendig sehr mit dem Wassergehalt wechseln, weil an die Stelle des beim Trocknen weggehenden Wassers Luft tritt und zugleich eine Verminderung der Poren durch die Schwindung eintritt. Die nahe Uebereinstimmung der Elementarzusammensetzung der Hölzer lässt auf eine ebenso nahe Uebereinstimmung im specifischen Gewicht schliessen; in der That bestätigt die Beobachtung diesen Schluss, wenn man mit Holz experimentirt, dessen Poren ganz mit Wasser statt mit Luft erfüllt sind. Die Abweichungen im specifischen Gewicht der letzten Tabelle sind zumeist in den Verschiedenheiten des Wasser- und Luftgehalts in den Poren des Holzes zu suchen. Rumford fand das specifische Gewicht der nachstehenden Hölzer nach vollständiger Austreibung der Luft:

Eiche	1,5344	Fichte	1,4621
Ulme	1,5186	Birke	1,4848
Buche	1,5284	Linde	1,4846
Ahorn	1,4599	Pappel	1,4854

Durch Aufenthalt im Wasser vermindert sich das specifische Gewicht des Holzes etwas, nach Werneck bei Eichenholz durch Triften von 0,560 auf 0,537, bei Edeltannenholz von 0,493 auf 0,464 <sup>2)</sup>.

**Aschengehalt des Holzes.** Die Asche des Holzes ist von vielen Beobachtern, von keinem aber so gründlich und umfassend, als von Chevandier studirt worden, welcher im Mittel von 524 Einäscherungen fand <sup>3)</sup>:

	Anzahl der Versuche	Mittlerer Aschengehalt
Weide	17	2,00
Aspen	59	1,73
Eiche	93	1,65
Hainbuche	73	1,62
Erle	26	1,38
Buche	93	1,06
Kiefer	28	1,04
Fichte	46	1,02
Birke	89	0,85

<sup>1)</sup> Karsten, System der Metallurgie Bd. III, S. 19; Klein, über Verkohlung des Holzes. Gotha 1886, S. 92. — <sup>2)</sup> Karsten, System der Metallurgie Bd. III, S. 22. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XXIV, p. 269. 1847.

Als Mittel aus diesen verschiedenen Hölzern ergibt sich wiederum:

Prügelholz . . . . .	1,23
Holz in Scheiten . . . . .	1,34
Holz aus Aesten . . . . .	1,54
Wellen aus Zweigen . . . . .	2,27

Die geologische Beschaffenheit des Bodens scheint — wenigstens bei harten Hölzern — nicht immer Einfluss auf den Aschengehalt zu üben. Die von Chevandier beobachteten Schwankungen im Aschengehalt verschiedener Proben derselben Holzarten scheinen jedoch auf einen Einfluss des Bodens und des Wassers hinzuweisen<sup>1)</sup>. Die Menge der Asche ist bei den verschiedenen Theilen des Baumes sehr ungleich; sie ist beim Stamm am kleinsten, in den Zweigen am grössten; bei jungen Stämmen kleiner als bei alten. Auch in ein- und demselben Organ des Baumes ist der Aschenbestand ungleich vertheilt, ja in demselben Stück; ein Theil eines solchen gab z. B. 2,64, ein anderer nur 0,69 Proc. Aehnliches beobachtete man bei zehn andern Proben von Holz<sup>2)</sup>.

**Zusammensetzung der Holzasche.** Die Asche der Waldbäume ist nicht so häufig untersucht worden als die der anderen Culturgewächse. Als Beispiel mögen Berthier's Analysen hier eine Stelle finden.

		Lindenholz	Birkenholz	Erlenholz	Tannenholz	Fichtenholz	Weissbuchenholz.
in Wasser löslicher Theil	Kohlensäure . . .	2,96	2,72	— —	7,76	2,89	
	Schwefelsäure . .	0,81	0,37	1,24	0,80	1,67	
	Salzsäure . . . .	0,19	0,03	0,06	0,08	0,92	
	Kieselsäure . . .	0,17	0,16	— —	0,26	0,18	
	Kali . . . . .			— —		4,41	
	Natron . . . . .	6,55	12,72	— —	16,80	3,53	
	Zusammen . . .	10,68	16,00	18,80	25,70	13,60	19,22
in Wasser unlöslicher Theil	Kohlensäure . . .	35,75	26,04	25,17	17,17	32,77	26,92
	Phosphorsäure . .	2,51	3,61	6,25	3,14	0,91	8,11
	Kieselsäure . . .	1,80	4,62	4,06	5,97	4,19	4,05
	Kalk . . . . .	46,53	43,85	40,76	29,72	33,51	31,31
	Magnesia . . . .	1,97	2,52	2,03	3,28	9,56	6,33
	Eisenoxyd . . . .	0,09	0,42	2,92	10,53	0,09	1,30
	Manganoxyd . . .	0,54	2,94	— —	4,48	0,36	2,76
Zusammen . . .		89,19	84,00	81,91	74,29	86,39	86,78

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. X. p. 150. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXIV, p. 420.

Bötttinger<sup>1)</sup> erhielt unter der Leitung von Will nachstehende Resultate.

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.
Kali . . . . .	15,80	2,79	0,93	15,24
Natron . . . . .	2,76	15,99	14,59	7,27
Kalk . . . . .	60,35	30,36	33,99	25,85
Bittererde . . . . .	11,28	19,76	20,00	24,50
Manganoxyd . . . . .	—	18,17	7,61	13,51
Phosphorsaures Eisen *) . . . . .	1,84	5,10	2,28	6,18
Eisenoxyd . . . . .	—	—	7,73	—
Phosphorsaurer Kalk **) . . . . .	3,99	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	2,30	3,31	5,05	2,91
Chlornatrium . . . . .	0,21	1,48	2,52	0,92
Kieselerde . . . . .	1,46	3,04	5,27	3,60
Asche in dem bei 100°C. getrocknetem Holz . . . . .	99,99	100,00	99,97	99,98
		0,143	0,190	0,322

\*)  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3 \text{PO}_5$ . — \*\*)  $3 \text{CaO}$ ,  $\text{PO}_5$ .

Nr. 1. *Fagus sylvatica*, Neufschatel in der Schweiz. Nr. 2 und 3 *Pinus sylvestris*, aus der Nähe von Giessen, unfern von auf Dolomit ruhenden Braunsteingruben. Die Asche von Nr. 2, 3, 4 war schwarzbraun, mit Salzsäure reichlich Chlor entwickelnd; Nr. 2 von einem kranken, Nr. 3 von einem abgestorbenen Baume. Nr. 4. *Larix europaea*, von demselben Standort. Die Analysen sind nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand (welcher bei gehöriger Vorsicht in der Bereitung der Asche nicht vorkommen sollte) gemacht.

**Schnelligkeit des Wachstums.** Einige hierhergehörige Daten mögen bei dem Interesse des Gegenstandes für den Hüttenmann hier eine Stelle finden.

Nach Chevandier<sup>2)</sup> beträgt der jährliche Zuwachs eines mit Buchen bestandenen Hochwaldes in der an dem westlichen Abhange der Vogesen anstossenden Ebene ungefähr 9 Stères per Hectare. Dem Gewicht nach ist dieser Zuwachs 3650 Kilogr. trocknes Holz, worin 1800 Kilogr. Kohlenstoff und 26 Kilogr. Wasserstoff mehr als der Sauerstoff zu binden vermag. Bei einem Gehalt von 85 Proc. Kohlenstoff würde dieser Zuwachs ein Steinkohlenflötz von 0,000165<sup>m</sup> Dicke bilden.

Die Production bei Schlagwaldungen hängt von der Durchdringlichkeit und hygroskopischen Beschaffenheit des Bodens, aber auch sehr von der Feuchtigkeit ab. Aus letzterem Grunde verschwindet der Unterschied

1) Annal. de Chim. et de Pharm. Wöhler und Liebig, Bd. L, S. 406. 1844.  
— 2) Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér T. X, p. 156.



der Bodenbeschaffenheit bei Hochwald, weil dieser mehr Schutz gegen die austrocknende Kraft der Sonne gewährt als Hackwald und somit die Vegetationsperiode gleichsam verlängert. Der Einfluss der Feuchtigkeit ist so bedeutend, dass nach Chevandier der jährliche Zuwachs von Fichten im Torfgrund nur 1,80 Kilogr., in trockenem Grund 3,40, bei Regen 8,20 und bei Bewässerung 11,6 Kilogr. beträgt.

Das Maximum des jährlichen Holzzuwachses tritt nach Chevandier bei der Eiche im 77., bei der Esche im 80., bei der Fichte auf sehr gutem Boden im 115., auf mittlerem Boden im 76., bei Kiefer auf gutem Boden im 51., auf mittleren Boden im 50. Jahre ein. Im letztern Fall ist der Einfluss des Bodens auffallend gering.

Im Schwarzwald betrug der Nachwuchs eines Bestandes von Hainbuchen-Hochwald 2560 Kilogr. trocknes Holz jährlich auf der Hectare, bei Fichtenhochwald 3903 Kilogr. nach Chevandier<sup>1)</sup>. In diesen Zahlen ist das Durchforstungsholz inbegriffen. Folgendes sind die genaueren Daten.

Forste im Grossh. Baden		Jährlicher Zuwachs per Hectare nach dem		
		Derbgehalt	Waldmaass	Gewicht
Gneis, Granit, Porphy, bunter Sandstein, irisirender Mergel, alter Jurakalk, Feuerstein . .	Eiche	Cubikm. 5,221	Cubikm. 7,57	Kilogr. 2900,81
Gneis, Granit, rother Sandstein, bunter Sandstein, Jurakalk, alter, jüngerer Jurakalk, Melasse (mittelhohe Berge) . . . . .	Esche	5,224	7,57	2994,28
Gneis, Granit, Porphy, Uebergangsgebirge, neuer Jurakalk (hohe Berge) . . . . .	Esche	4,559	6,61	2574,62
Feuerstein . . . . .	Hainbuche	4,008	5,81	2226,04
Gneis, Granit, bunter Sandstein, Muschelkalk. . . . .	Fichte	8,304	12,04	3394,21
Granit, bunter Sandstein, Muschelkalk, Feuerstein . . . .	Kiefer	7,330	10,63	2798,71

In dieser Tabelle ist das Durchforstungsholz (15. Proc. mehr) nicht in Anschlag gebracht.

In Schweden und Norwegen sind die Forsten vorzüglich mit Kiefern bestanden, gegen welche die Edeltanne und Birke weit zurücktritt, selbst die Fichte ist in einigen Provinzen selten. Der jährliche Ertrag wechselt bedeutend von 3 bis 8 Stères; diesseits der Breite von 60° kann man 6 Stères als Mittelrertrag annehmen. In der Nähe des 60. Breitengrades ist der Durchmesser einer 25jährigen Fichte nur etwa 11 Centimeter, während

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXIV, p. 275, 422. 1847.

auf nur leidlichem Boden in Frankreich und Deutschland der jährliche Zuwachs in diesem ersten Stadium des Wachstums um die Hälfte grösser ist. — Holz für den Hüttenbetrieb wird in Zeitabschnitten gefällt, die von 25 bis 60 Jahren wechseln; für Kohlholz alle 30 Jahre <sup>1)</sup>).

**Gewicht des Holzes.** Folgende Bestimmungen sind in Preussen nach dortigem Maass und Gewicht <sup>2)</sup> für verschiedene Holzarten gemacht worden <sup>3)</sup>:

	Frisch gefällt	halb trocken	völlig trocken.
Eiche . . .	70 . . .	60 . . .	46
Buche . . .	65 . . .	50 . . .	39
Birke . . .	60 . . .	50 . . .	42
Hainbuche . .	62 . . .	56 . . .	50
Kiefer . . .	60 . . .	48 . . .	36 bis 26

Gewicht von 1 Cubikfuss in Pfunden.

**Praktische Winke.** Holz soll nicht zu jung und in der Jahreszeit geschlagen werden, wo es am wenigsten Saft enthält; es soll in einer angemessenen Länge geschnitten und so aufgesetzt werden, dass die Luft zum Behuf des Austrocknens frei durch den Stoss cirkuliren kann. Ungepaltenes Holz sollte ganz oder theilweise von seiner Rinde entblösst werden. Holz jeder Art soll vor Regen und Feuchtigkeit geschützt und Flossholz nie länger im Wasser bleiben als zum Triften erforderlich ist.

### Vom Torfe.

Torf ist das Product der Verwesung verschiedener Arten von Pflanzen unter dem Einfluss von Wärme und Feuchtigkeit, welche Bedingungen in der Regel gemässigten Klimaten angehören. Massen von Torf bilden die ausgedehnten Moore von England, noch mehr die von Irland (Bogs). Auch in dem nördlichen und mittleren Theil von Frankreich, im südlichen und nordwestlichen Deutschland und vielen anderen Gegenden Europas ist der Torf häufig. Er findet sich zuweilen an Bergabhängen, aber dann selten in einer Mächtigkeit von höchstens etwa 4 Fuss, während diese in tiefer gelegenen Mooren bis zu 40 Fuss erreicht. Tropische Gegenden scheinen der Torfbildung nicht günstig, indessen bestehen die grossen unter dem Namen „great dismal“ <sup>4)</sup> bekannten Sümpfe untern 36° 8' der Breite zwischen Virginien und Nordkarolina aus einer schwarzen, torfartigen Masse von 15 Fuss Mächtigkeit, welche ganz frei von erdigen Beimengungen ist.

Zuweilen ist die dauernde Verdichtung von Wasser aus der Atmosphäre

<sup>1)</sup> M. J. Durocher, Annal. des Mines. 5. Sér. T. IX, p. 356. 1856. — <sup>2)</sup> 1 Fuss preuss. = 313,85 Millimeters. 1 Pfd. preuss. = 467,711 Gramm. — <sup>3)</sup> Bergwerksfreund Bd. III, S. 8. — <sup>4)</sup> Lyell, Principles of Geologie. p. 724. 1853.

auf hohen Bergrücken die Veranlassung zur Torfbildung. Oefter und in grosser Ausdehnung ist diese Veranlassung in sehr tiefliegenden Gegenden, wie in den ostfriesischen Sandmooren, von unten aufsickerndes Wasser. Am häufigsten giebt eine das von oben kommende Wasser nicht durchlassende flache, muldenförmige Auskleidung des Bodens den Ausgangspunkt der Torfbildung. Die Natur und der chemische Bestand der auskleidenden Schicht ist natürlich so gut wie jeder andere Boden maassgebend für die die Sumpfflora zusammensetzenden Pflanzenarten und somit für die Physiognomie der Moore. In der That ist ein gewisser Gegensatz der äusseren Beschaffenheit überall nachweisbar, wissenschaftlich als Hochmoor und Wiesenmoor, im Munde des Volks nicht minder z. B. in Altbaiern als „Filze“ und „Moos“ unterschieden, in Norddeutschland als Hochmoor und Grünlandsmoor.

Der Hochmoor (Filze) ruht auf Thon oder Lehm, er unterscheidet sich von weitem durch eine röthliche Färbung und durch die Eigenthümlichkeit einer beträchtlichen Erhebung von den Ufern nach der Mitte hin (15 bis 20 F. im Pangerfilz bei Rosenheim, 25 F. im Murnauerfilz). Beides rührt davon her, dass die sehr hygroskopischen Arten des Moosgeschlechtes Sphagnum den Hauptbestandtheil der Sumpfflora ausmachen. Die Oberfläche der bairischen Filze ist mit einem schuhhohen Wald der sogenannten Filzkoppe (*Pinus pumilio*) oft auf weite Strecken bedeckt. — Die Wiesenmoore (Möser) ruhen auf anderm Grund, in Baiern z. B. auf dem sogenannten Alm, einem thonhaltigen weichen Kalkniederschlag; die vorherrschenden Vegetationsbestandtheile sind Hypnumarten; es treten mehr Gräser, Halbgräser, Seggen etc. auf und statt der Filzkoppenbedeckung findet man nur verkümmerte Fichten, Birken etc. in einzelnen Gruppen vorkommend.

Manche Torfmoore befinden sich an der Stelle von ehemaligen Wäldern und enthalten daher hier und da Baumstämme, oft von sehr bedeutendem Durchmesser eingebettet. Als eine Ansammlung von Pflanzenresten in verschiedenen Stadien der Verwesung ist der Torf bald mehr fasrig, bald mehr erdig, im Allgemeinen von sehr wechselndem Gefüge, immer aber so schwammig, dass er eine grosse Quantität von Wasser zurückzuhalten vermag. Mit der Tiefe des Torfmoors nimmt die Dichtigkeit des Torfs zu, und die pflanzliche Structur, obwohl sie stets noch erkennbar bleibt, ab<sup>1)</sup>. Die nämlichen Elemente, welche die Holzfaser zusammensetzen, bilden auch den chemischen Bestand des Torfs, wozu noch wechselnde Mengen von Wasser und unverbrennlichen Stoffen hinzukommen. Der Ursprung der letzteren ist theilweise aus den unorganischen Bestandtheilen der Pflanzen, woraus der Torf entstanden, aber auch von Absätzen aus dem Wasser bei Fluthen und Ueberschwemmungen abzuleiten.

**Specifisches Gewicht des Torfs.** Die Abweichung im Gefüge, die grössere oder geringere Trockenheit, der wechselnde Gehalt an

<sup>1)</sup> Benett, Transactions of Royal Soc. Edinburgh. Vol. XXI. p. 183. 1854.

erdigen Theilen und die Art seiner Gewinnung lassen bedeutende Abweichungen des eigenthümlichen Gewichts erwarten. Nach Vogel sinkt es zuweilen bis auf 0,25; in andern, und zwar ungepressten Sorten steigt es auf 0,9<sup>1)</sup> (s. S. 84), bei gepressten selbst bis 1,8 (S. 88 ff.).

## Zusammensetzung des Torfs.

Nr.	Ausländische Torfe	Specif. Gew.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Torfkohle	Aschenfrei			
									Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	u. Stickstoff
1.	Cappoge, Irland . .	—	51,05	6,85	39,55	—	2,55	26,37	52,38	7,03	40,59	
2.	Kilbeggan, „ . .	—	61,04	6,67	30,46	—	1,83	24,50	62,18	6,99	31,03	
3.	Kilbaha, „ . .	—	51,13	6,33	34,48	—	8,06	—	55,62	6,88	37,50	
4.	Phillipstown, Irland .	0,405	58,69	6,97	32,88	1,45	1,99	—	—	—	—	
5.	„ „ . .	0,669	60,48	6,10	32,55	0,88	3,30	—	—	—	—	
6.	Wood of Allen „ . .	0,335	59,92	6,61	32,21	1,26	2,74	—	—	—	—	
7.	„ „ „ „ . .	0,639 bis 0,672	61,02	5,77	32,40	0,81	7,90	—	—	—	—	
8.	Devonshire <sup>2)</sup> . . . .	0,85	54,02	5,21	28,17	2,30	9,73	29,30	59,74	5,77	31,32 <sup>3)</sup>	
9.	Abbeville, Frankreich	—	57,03	5,63	29,55	2,21	5,58	—	60,40	5,96	33,64	
10.	„ „	—	58,09	5,93	31,37	—	4,61	—	60,89	6,21	32,90	
11.	Framont, „	—	57,79	6,11	30,77	—	5,33	—	61,05	6,45	32,50	
12.	Thesy, „	—	50,67	5,76	34,95	1,92	6,70	36,95	54,31	6,17	39,52	
13.	Camon, „	—	46,11	5,99	35,87	2,63	9,40	38,11	50,89	6,61	42,50	
14.	Cashmere <sup>4)</sup> . . . . .	—	33,28	3,66	21,03	1,81	29,81	—	55,66	6,12	30,22	

Nr.	Deutsche Torfe.	Asche	Torfkohle	In 100 Thln. aschenf. trocknen Torf			
				Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
15.	Friesland . . . . .	—	—	59,42	5,87	34,71	
16.	Hamburg . . . . .	2,32	—	57,12	5,32	37,56	
17.	Havelniederung . . . . .	9,87	—	56,43	5,32	38,25	
18.	Neulangen Buchfeldt . . .	9,87	—	57,18	5,20	37,62	
19.	Markobach } Rheinpfalz .	2,70	—	63,87	6,46	28,07	1,60
20.	Steinwenden }	2,04	—	58,70	7,07	32,56	1,70

<sup>1)</sup> A. Vogel, der Torf, seine Natur und Bedeutung etc. Braunschweig 1859. —

<sup>2)</sup> Mit 0,56 Schwefel, 25,56 Wasser. — <sup>3)</sup> Ausschiesslich Stickstoff und Schwefel. —

<sup>4)</sup> Mit 10,40 Wasser.

Nr. 1 bis 7. Sir R. Kane <sup>1)</sup>. Nach ihm enthält der Torf, wie er im Handel vorkommt,  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts, und unter Bedachung in der Luft getrocknet,  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Wasser.

Nr. 4 <sup>2)</sup>. Oberste Schicht blass rothbraun von Farbe; mit Wurzeln von Heide, Gras- und Seggenblättern. Mittlere Mächtigkeit des Moors 18 Fuss; Oberfläche 6582 Acres.

Nr. 5. Aus demselben Moor ziemlich dicht, dunkelrothbraun, Pflanzenfasern noch erkennbar aber nicht botanisch bestimmbar.

Nr. 6. Von der Oberfläche, leicht, hellgelbbraun, lockeres, fasriges Gewebe von bestimmbar Moosen, besonders Sphagnum, Hypnum.

Nr. 7. Tiefere Schicht als Nr. 6; fest und dicht, tief schwarzbraun, von erdigem, fast muschligem, beim Reiben harzglänzendem Bruch. Organische Structur gänzlich verschwunden.

Nr. 8 <sup>3)</sup>. Gestochen in der Nähe des Militärgefängnisses von Princetown bei Tavistock, Dartmoor, Devonshire. Farbe erdbraun; mit vielen Fasern von hellerer Farbe, porös, aber schneidbar mit dem Messer. Entwickelt in der Hitze eine leuchtende aber russige Flamme, und hinterlässt eine stark geschwundene Kohle von der Form des Torfs, ohne Glanz, mit wenig Zusammenhang zurück, welche leicht verbrennt und eine weisse, unschmelzbare Asche giebt.

Nr. 9 <sup>4)</sup>. Stark verwester, tief dunkelbrauner Torf, mit einigen Pflanzenresten; giebt ein braunes Pulver. Man erhielt von 1,23 seiner Asche 0,90 kohlensauen Kalk und 0,33 Thon. Regnault's Ansicht zufolge war der Kalk im Torf ursprünglich nicht als Kohlen- sondern als Humussäure vorhanden; die mit ihm verbundene Kohlensäure gehört daher zur Zusammensetzung des Torfs. Vor dieser Correction betrug die Asche 8,20 Proc. Fundort: Vulcaire bei Abbeville.

Nr. 10. Aehnlich Nr. 4., von Long bei Abbeville. Correction wie bei Nr. 9.

Nr. 11. Von Champ-du-feu bei Framont in den Vogesen, etwas jünger als Nr. 4 und 5.

Nr. 12 <sup>5)</sup>. Schwarzer Torf erste Qualität, mehrere Monate in der Luft, dann 24 Stunden im Vacuum getrocknet.

Nr. 13). Erste Qualität, getrocknet wie Nr. 12.

Nr. 14 <sup>6)</sup>. Aus dem Grunde eines Sees in Cashmir von Dr. Hugh Falconer. Enthält Reste von Wasserpflanzenwurzeln nicht von Moos. Mittel von zwei Analysen.

Nr. 15 bis 20 aus Deutschland; Nr. 15 von Mulder, Nr. 16 und 17 von Jaeckel, Nr. 18 von Baer, Nr. 19 und 20 von Walz analysirt.

<sup>1)</sup> Industr. Resources of Ireland. p. 37. 1845. — <sup>2)</sup> Report on Natron and Products of the process of destructiv distillation of peat etc. By the director of the Museum of Irish Industrie (Kane). 1851. — <sup>3)</sup> Vaux, Journ. Chem. Soc. Vol. I, p. 318. — <sup>4)</sup> Nr. 9 bis 11 nach Regnault, Annal. d. Mines [3] T. XII, p. 280; 1837. — <sup>5)</sup> Nr. 12 u. 13 nach Marsilly, Annal. d. Mines [3] T. XII, p. 406; 1857. — <sup>6)</sup> Nach Tookey im Laboratorium des Verfassers.

**Zusammensetzung der Torfasche.** In dem Laboratorium des Museum of Irish Industry wurden unter Sir R. Kanes<sup>1)</sup> Leitung die Aschen von nicht weniger als 27 Torfsorten aus verschiedenen Gegenden Irlands analysirt. Die vier daraus entnommenen Analysen der folgenden Tabelle entsprechen den gleichnamigen Nummern der vorhergehenden Seite.

	Nr. 4.	Nr. 5.	Nr. 6.	Nr. 7.
Kali . . . . .	1,323	0,461	0,491	0,247
Natron . . . . .	1,902	1,399	1,670	0,496
Kalk . . . . .	36,496	40,920	33,037	24,944
Bittererde . . . . .	7,634	1,611	7,523	1,285
Thonerde . . . . .	5,411	3,793	1,686	0,360
Eisenoxyd . . . . .	15,608	15,969	13,281	19,405
Phosphorsäure . . . . .	2,571	1,406	1,438	0,242
Schwefelsäure . . . . .	14,092	14,507	20,076	10,742
Chlorwasserstoff . . . . .	1,482	0,983	1,747	0,335
Kieselerde, aufschliessbar . . . .	3,595	1,111	2,148	1,082
Kieselerde, nicht aufschliessbar .	2,168	2,107	7,683	26,789
Kohlensäure . . . . .	7,761	15,040	8,340	13,890
	100,043	99,307	99,120	98,817

Es zeigte sich, dass die Kohlensäure fast in keinem Falle zureicht, den Kalk zu sättigen (den ganzen Betrag der Schwefelsäure als schwefelsauren Kalk angenommen); man hat daher Grund anzunehmen, dass ein Theil der Kohlensäure durch die Hitze der Einäscherung ausgetrieben wurde<sup>2)</sup>. Dass der Kalk nicht als kohlensaurer präexistirt, lässt sich nach Regnault daran erkennen, dass frischer Torf mit Säure nicht aufbraust<sup>3)</sup>. Auch Eisenkies kommt zuweilen im Torf vor, nach Karsten<sup>4)</sup> in einigen Gattungen in solcher Menge, dass sie als Vitriolerz Verwendung finden. Ein bei Moel-Hafod-Owen (Nord Wales) vorkommender Torf enthält Kupfer in ausbeutewürdiger Menge; man brannte ihn in Oefen und verhüttete die Asche. Tausende von Pfunden Sterling an Kupferwerth wurde auf diese Weise erzeugt<sup>5)</sup>.

Nach Marsilly verliert vollkommen lufttrockner Torf im Vacuum 2,17 bis 7,20 Proc., im Wasserbad bei 100°C. 12 bis 20 Proc. seines Gewichts Wasser, und zeigt bei 120°C. beginnende Zersetzung unter Ent-

<sup>1)</sup> Report on the Nature and Products of the process of destructiv distillation of peat etc. by the Director of the Museum of Irish Industry, p. 72. 1851. — <sup>2)</sup> Report on the Nature and Products of the process of destructiv distillation of peat etc. by the Director of the Museum of Irish Industry, p. 72. 1851. — <sup>3)</sup> Annal. des Mines [3] T. XII, p. 231. — <sup>4)</sup> System der Metallurgie, Bd. III, S. 91. — <sup>5)</sup> Ramsay, Journ. Geol. Soc. Vol. X, p. 245. 1854.

wickelung von Producten, welche Kohlenstoff enthalten und Wasserstoff, letzteren in stärkerem Verhältniss als der Wasserbildung entspricht. Bei 250°C. fängt der Torf nach demselben Beobachter an sich zu entzünden bei Luftzutritt.

Ferstl<sup>1)</sup> verdankt man nachstehende Analyse eines braunen, fasrigen Torfs von St. Wolfgang in Oberösterreich:

1. In Wasser löslich.

a. Organische Stoffe mit Spur von

Ammoniak 1,500

b. Unorganische Stoffe:

Schwefelsaurer Kalk	0,041		
Chlorkalium . . .	0,008		
Chlornatrium . . .	0,007		
Chlormagnesium . .	0,049		
Eisenoxyd . . . .	0,015		
Thonerde . . . .	0,013		
Kieselerde . . . .	0,026	0,159	1,659

2. In Salzsäure löslich.

a. Organische Stoffe . . . . . 0,126

b. Unorganische Stoffe:

Phosphorsäure . .	1,070		
Kalk . . . . .	1,052		
Bittererde . . . .	0,295		
Eisenoxyd . . . .	0,122		
Manganoxydul . .	0,047		
Thonerde . . . .	0,312		
Kieselerde . . . .	0,046	2,944	3,070

3) Unlöslich in Wasser und Säure.

a. Organische Stoffe:

Humussäure . . .	22,600		
Humuskohle . . .	37,700		
Harz . . . . .	4,100		
Wachs . . . . .	1,400		
Pflanzenfaser . . .	16,220	82,020	

b. Unorganische Stoffe . . . . . 0,290

c. Wasser . . . . . 14,500 96,810

d. Kohlensäure (nicht bestimmt)

Gesamtsumme 101,539

Der lufttrockne Torf gab:

Wasser . . . . .	14,50
Asche . . . . .	3,48
Organische Substanz	82,02
	<hr/> 100,00

<sup>1)</sup> Jahrb. k. k. Geol. Reichsanstalt Bd. IV, S. 152.  
Percy, Metallurgie. I.

**Gewinnung des Torfs.** Bekanntlich verliert der Torf beim Trocknen, wobei er eine sehr bedeutende Schwindung erleidet, ein für allemal das Vermögen, mit Wasser wieder zu einer bindenden Masse aufzuquellen. Dieselbe Einwirkung hat der Frost. Es können daher Abfälle von getrocknetem Torf oder gefrorener Torf nicht wieder geformt werden.

Zur Verwendung als Brennstoff wird der Torf in Gestalt von „Soden“ oder Ziegeln von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Schuh Länge, 4 bis 6 Zoll Breite und etwa 3 Zoll Dicke in den Handel gebracht. Die von älteren Zeiten her üblichen Methoden zur Herstellung der Torfsoden sind das „Stechen“ und das „Baggern“; beide werden rein durch Handarbeit betrieben und der Vortheil des Betriebs hängt davon ab, die Arbeit so zu theilen und anzuordnen, dass die Arbeitskraft vollständig ausgenutzt wird.

Das Torfstechen setzt voraus, dass das Moor durch Gräben und Abzüge hinreichend entwässert werden kann. Durch die Entwässerung senkt sich das Torflager oft um mehrere Fuss und der Soden gewinnt um 20 bis 60 Proc. an Gewicht. In Ostfriesland, wo es durch eine sehr lange Uebung ausgebildet ist, verfährt man wie folgt. Nach der Entwässerung zieht man 100 bis 1000 Schritt lange 10 Fuss weite Förderungsgruben, und schreitet mit der Förderung nach der Breite fort. Noch am Ende des Stichs im vorhergehenden Jahre benutzt man den Rest der zur Arbeit im Freien gegönnten Zeit, um die Rasendecken und oberste nicht lohnende Schicht, im Ganzen etwa  $1\frac{1}{2}$  Schuh („Bunkerde“), zu entfernen und in die durch die beendete Förderung entstandene Grube zu stürzen („abbunken“) und erleichtert sich damit zugleich den Stand für den bevorstehenden Stich. Zunächst wirft man die während des Frostes verwitterte Torferde (ungefähr 2 Zoll) ab und beginnt dann den Stich mit zwei Arbeitern, „Gräber“. Einer steht auf dem Torf und sticht mit dem Spaten senkrecht vor, der andere in der Grube und hebt die vorgestochenen Ziegel durch einen Stich in wagerechter Richtung aus. Der vierte Arbeiter, „Karrensetzer“, nimmt die gestochenen Soden in Empfang und ordnet sie zu 12 Stück auf die Schiebkarren, womit sie der fünfte Arbeiter nach dem Trockenplatz (10 Fuss seitab) führt und mit Hülfe des Bunkers in „Schläge“ ordnet. Die Schläge sind Reihen, 16 Soden breit und 50 Fuss lang, senkrecht auf die Längenerstreckung der Förderungsgrube. Diese Anordnung und Zahl von Arbeitern reicht, so lange die Mächtigkeit des Moors nicht 4 bis 5 Fuss übersteigt; ist dies der Fall bis zur doppelten Mächtigkeit (9 Fuss), so tritt ein terrassenartiger Abbau mit Zuziehung eines sechsten Arbeiters, des „Hackers“, in der Art ein, dass man die obere Lage wie vorher sticht, und nur die Soden weiter hinaus in Schläge bringt, um Raum für den Torf der unteren Schicht zu behalten. Dadurch hat der Schubkarrentransport einen weiteren Weg und der Hacker tritt als zweiter Karrenschieber ein. Ist eine gewisse Strecke der oberen Torflage abgebaut, so nimmt man die untere in Angriff und der Hacker steht auf dieser als Zwischenglied zwischen den Gräbern und dem Karrensetzer und nimmt die gestochenen Soden von jenem mit einer breiten Schaufel in



Empfang, um sie diesem abzugeben. — Sind die Soden im Schlag einiger-massen abgetrocknet, so werden sie in „Ringe“, d. h. mauerartig aufgeschichtet. In dieser Aufschichtung, wo der Torf mit breiter Fläche dem Luftzug, aber auch dem Wetter ausgesetzt ist, kann man ihn nicht luft-trocken machen, weil der Schaden durch Verwitterung zu gross sein würde. Zur letzten Austrocknung setzt man daher mit weiblichen Arbeitern die Ringe in geschlossenen runden Haufen dichter zusammen, wo der Torf luft-trocken wird (18 bis 20 Proc. Wasser).

Ein sogenanntes Tagwerk, d. i. 12,000 Soden leichter junger Torf, liefert 2000 und mehr, ebensoviel alter schwarzer Torf ungefähr 800 Cubikfuss. Die Schwindung beim Trocknen beträgt  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ , ja  $\frac{2}{3}$  des anfänglichen Volums.

Der Spaten zum Stechen ist scharf und zweimal im rechten Winkel abgebogen, so dass mit einem Stich drei Seiten des Sodens gebildet werden. Man sticht den Torf entweder stehend nach friesischer Art, oder auch liegend. Jene Art ist für den Arbeiter handlicher, aber so gestochene Soden zerbröckeln leichter, wenn die Länge des Sodens in zwei allzu ungleichartigen Torfschichten steht.

Lässt sich das Moor nicht entwässern, wie in Holland häufig der Fall, so pflegt man zu Baggern. Anfangs sticht man den Torf mit dem Spaten wie gewöhnlich. Nach dem zweiten Stich hat man in der Regel Wasser zu gewärtigen; alsdann fördert man die breiige Masse mit „Kaschern“. Diese bestehen aus einem an einem Stiele befestigten geschärften eisernen Ringe, einer Zarge, die mit kleinen Löchern rings zur Befestigung einer Art Netz oder auch eines Stückes Zeug versehen ist. Man hat hiermit den Vortheil, weniger Wasser schöpfen zu müssen, weil dies sogleich abläuft. Der aufgehäuften Schlamm wird von einem Gehülfen durch Treten mit den Füßen, Durcheinanderkrücken wie Mörtel und Auslesen der Steine, Holzstücke etc. in eine homogene Masse verwandelt, welche auf einem flachen Bretterboden zum Trocknen und Abfließen des Wassers in fussdicke Schichten gleichmässig durch Schlagen ausgebreitet wird. Um dies zu erleichtern und das Anhängen von Erde zu verhüten, bedeckt man den Boden zuvor mit niedergetretenem Heu. Zeigt nun die Masse nach einigen Tagen eine gewisse Consistenz, so unterwirft man sie aufs Neue einer Bearbeitung durch Weiber und Kinder, welche, anstatt sie zu schlagen, flache Streichbretter wie Schneeschuhe an die Füße schnallen und damit nach allen Richtungen hin streichen und stampfen. Man fährt so lange fort, bis die Oberfläche selbst von gewöhnlichen Schuh-tritten keinen Eindruck mehr annimmt, und schlägt den Torf zuletzt noch mit Bläueln, bis seine Oberfläche gleichmässig erscheint. Der ganze Kuchen, 8 bis 9 Zoll stark, wird mittelst langer Latten in Quadrate von ungefähr 4 Zoll getheilt und nach und nach ausgestochen. Die Dicke des Kuchens ist die Länge der Ziegel, welche stehend erhalten werden. Um die vollständige Austrocknung zu befördern, hebt man den ersten aus, legt ihn quer auf den zweiten, den dritten auf den vierten u. s. f. und kehrt zu-

weilen die Ordnung um, worauf man die Stücke aufspeichert. — An einigen Orten schöpft man den Torfschlamm mittelst Eimer auf eine trockne Stelle, um aus der thonartigen Masse nach Ablauf des Wassers Ziegel mit Formen zu streichen. Es versteht sich von selbst, dass das Baggern nur bei stark zersetztem, schlammigem, nicht bei sehr fasrigem, wurzlichem Torf statt haben kann.

Die eine oder andere dieser älteren Methoden der Torfgewinnung erleidet aus örtlichen Ursachen mancherlei Abweichungen. So ist in den baierischen Hochmooren die Beseitigung der sogenannten Filzkoppen (Legföhren) eine besondere und kostspielige Arbeit. In Oesterreich bedient man sich zuweilen der sogenannten „Hiefeln“, ein der Landwirthschaft entlehntes Werkzeug zum Trocknen im Freien; die Soden sind dann so breit als lang und werden, nachdem sie einige Festigkeit erlangt haben, an diese Hiefeln, d. h. 8 Fuss hohe Pfähle mit zugespitzten Armen, gesteckt, wo sie frei in der Luft trocknen. Wo es die Kosten trägt, legt man zum letzten Austrocknen Trockengerüste (Steiermark, Salzkammergut) und Trockenstadeln, d. h. unter Dach stehende Magazine an.

**Kunsttorf.** Das Product der älteren Methoden lässt viel zu wünschen übrig: Bei der starken Schwindung während des Trocknens zerklüften die Soden, werden rissig und stellen zuletzt mehr ein Aggregat von Brocken vor, die durch die groben Fasern und Wurzeln zusammengehalten werden. Daher während des Trocknens auf dem Moor, noch mehr auf dem Transport ein sehr beträchtlicher Abgang, ein Zerkrümeln bei der Anwendung, das dem Zug in den Feuerungen den Durchgang erschwert. Schon der beste alte Torf, noch weit mehr der junge fasrige Torf, nimmt ein im Verhältniss zur Menge seiner brennbaren Theile sehr grosses Volumen ein. Das specifische Gewicht gewöhnlichen Stich- oder Baggetorfs fand Karmarsch

für Rasentorf . . . . .	0,113 bis 0,263
„ jungen braunen Torf . . . . .	0,240 „ 0,676
„ Erdtorf . . . . .	0,410 „ 0,902
„ Pechtorf . . . . .	0,639 „ 1,039
Kane u. Sullivan bei 27 Sorten zwischen	0,274 „ 1,058

Der Torf ist zu locker und seine Anwendung daher behindert, weil sehr grosse Feuerungen nöthig sind und der Raum oft kostbar (Locomotiven, Dampfschiffe). Dies gilt um so mehr, als der lufttrockne Torf  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts Feuchtigkeit, oft ebensoviel meist  $\frac{1}{10}$  mineralische nicht brennbare Einmengungen enthält. Es war daher sehr natürlich, dass man bei dem grossen Brennstoffbedürfniss in den letzten Jahrzehnten sein Augenmerk darauf gerichtet hat, an die Stelle des lockern, mürben, feuchten und unreinen Products ein reines, dichtes, festes zu setzen, welches eine eingreifendere und umfassendere Ausnutzung der ungeheuren Naturvorräthe möglich macht. Diese wichtigen Bestrebungen stiessen auf bedeutende Schwierigkeiten und scheinen nach einer langen Reihe von ver-

fehlten Unternehmungen erst neuerdings in die richtige Bahn einlenken zu wollen, seit man angefangen hat, die Verbesserungen aus dem richtigen Studium der Natur des Torfs abzuleiten.

Der naheliegendste Gedanke, den man zuerst und zwar in Deutschland 1821 (Pernitzsch), in Frankreich um dieselbe Zeit, in England von 1834 an aufgriff, war die Verdichtung des gestochenen Torfs durch den Druck mechanischer Pressen<sup>1)</sup>. Man hatte dabei den weitem Vortheil im Auge, den frischen Torf von einem grossen Theil seines Wassers zu befreien. Es fand sich aber bald, dass das Wasser den feinschlammigen, also gerade den werthvollsten Theil des Torfs wegschwemmt, ferner dass wenn man dies durch Tücher, Matten, feindurchlöchernte Behälter etc. verhindern will, sich diese bald verstopfen und das Wasser nur mit sehr allmählig steigendem Druck, d. h. entweder mit grossem Zeitverlust oder unvollständig beseitigt werden kann. Aus demselben Grunde blieben die Versuche der Torfentwässerung mittelst enger hoher Schläuche von Wasser durchlassendem Zeug, sowie die Anwendung der Centrifugalmaschine (Gwynne, Cobbold, Hebert) zum Entwässern des Torfs ohne Erfolg. Es zeigte sich endlich, dass der gepresste Torf, wenn er nicht sehr thonhaltig ist, nach einiger Zeit, besonders unter Einfluss von Feuchtigkeit und Wärme, wieder aufsteht, oft sich blättert, weil die sehr hygroskopischen Fasern gern aufquellen und durch die Presse gewaltsam in eine Lage kommen, gegen welche ihre Elasticität reagirt. Die meisten der zum Torfpressen gemachten Vorschläge und Projecte leiden überdies an einem Mangel an Einfachheit, der nur zu leicht allzu grosses Anlagecapital, Reparaturen und Betriebsstörungen in seinem Gefolge hat.

Auf das Misslingen der Verdichtung des nassen Torfs durch Pressen und Maschinenkraft erfolgte der Rückschlag nach dem anderen Extrem, man suchte die Verdichtung auf chemischem und chemisch-physikalischem Wege zu unterstützen; bald waren es alkalische Laugen, bald Mineralsäuren, bald Alaun, bald zwei oder drei dieser Stoffe hintereinander, bald klebende Mittel, gekochte Kartoffeln u. s. f., welche helfen sollten, — ohne bessern Erfolg.

Zuletzt kehrte man von den Extremen auf die richtige Mitte, indem

---

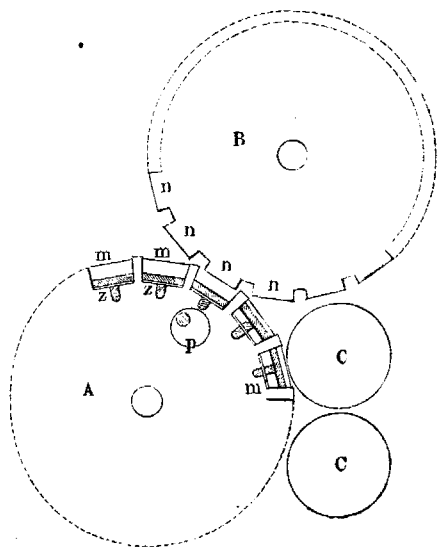
<sup>1)</sup> Ein derartiges Verfahren ist 1837 für Linning patentirt worden: Linning's Patentbeschreibung enthält folgende Stelle: „Zuerst verwandle man die Torfmasse in einen gleichmässigen Brei, etwa wie die Ziegelmacher den Thon, mit einer Art Thonmaschine, welche mit etwas längeren und schärferen Messern versehen ist. — Die so vorbereitete Masse wird alsdann auf einen Tisch oder Boden in Ziegel von beliebiger Form von Hand oder Maschinen geformt. — Diese Ziegel verdichtet man mittelst einer Hebel-, Schrauben-, hydraulischen oder sonstigen Presse, und trocknet sie in Oefen oder Trockenkammern. Eine Temperatur, die von 70 bis 120°F. in 24 Stunden gesteigert wird, ist vollkommen hinreichend, den Torf in eine dichte und harte, dazu meist schwefelfreie Masse zu verwandeln, welche man wie Steinkohle anwenden kann.“

Eine ähnliche Methode der Torfgewinnung ist auf Ekman's Eisenwerken in Schweden eingeführt und ausführlich in Jern-Kontoret's Annaler 1858, sowie in Tunner's Jahrbüchern für 1860 beschrieben.



Bei dem bis zum Jahre 1856 im Gang gewesenen Verfahren zur Ausbeutung des Haspelmoors (bei Augsburg) für den Eisenbahnbetrieb nach Exter fuhr man die sehr leichte und lockere Torfmasse in Kippwagen

Fig. 3.



mittelst Seilbahn und schiefer Ebene über den Rumpf einer Zerkleinerungsmaschine, wo sie sich entleerten. Die Zerkleinerungsmaschine besteht aus 18 Zoll starken mit Stacheln besetzten Cylindern (fünf nebeneinander); die Stacheln sind 2 Zoll lang und in Reihen so angeordnet, dass sie gegen eine eiserne Platte mit stumpfen Rippen (Graten) wirken, welche zwischen die einzelnen Reihen von Stacheln ziemlich gedrängt eingreifen. Während die Torfmasse von den Walzen mit hinabgearbeitet wird, ergießt sich aus einer Brause ein Wasserstrom über die

Cylinder; die Brocken werden von den Stacheln vorwärts getrieben, von den Rippen zurückgehalten, dadurch zermalmte und mit dem übrigen Schlamm fort über die schräge Bühne in anderen Kippwagen nach den Formplätzen geführt, wo man sie mittelst gitterartiger Model in Soden formt. — Natürlich war für die regelmässige und stetige Entfernung der zwischen den Stacheln der Walze zurückgehaltenen Unreinigkeiten, Wurzeln etc. durch geeignete Vorrichtungen Sorge getragen.

Zu Montanges bei Corbeille in Frankreich (Seine und Oise) besteht eine 1854 in Gang gesetzte Anstalt zur Torfgewinnung, wobei die Aufbereitung schon in ein vollständiges Schlämmen übergeht. Durch das in gerader Linie fortlaufende Ausheben des Torfs entstehen Canäle, welche man zum Transport der Torfmasse mittelst Kähnen benutzt. Der Torf wird von den Ufern dieser Canäle mit eigens geformten Schaufeln unter Wasser gegraben und in den Kähnen nach einem Sammelbecken mit Bretterverkleidung und nach der Mitte geneigtem Boden gebracht. Ein Paternosterwerk hebt die Torfmasse in den Dachraum des Gebäudes in den Rumpf der dort aufgestellten Zerkleinerungsmaschinen. Diese bestehen in einem System von drei 4 Fuss langen, rundum mit 4 Zoll langen, und  $1\frac{1}{2}$  Zoll starken Messern besetzten Walzen von verschiedenem Durchmesser und lebhafter Geschwindigkeit, sowie aus zwei in einan-

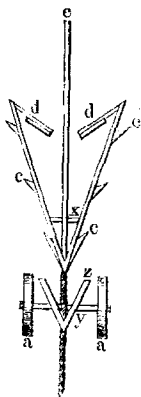
dergreifenden wie Kaffeemühlen angeordneten stachelbesetzten Kegelflächen, von denen die innere sich ebenso schnell um die Achse bewegt. Zwischen Cylindern und Kegeln befindet sich ein durchlöcherteres rundes Metallgefäß (Sieb) mit Bürstenapparat. Die Torfmasse gelangt aus dem Rumpf zuerst zwischen die Messerwalzen, kommt zerrissen und zerarbeitet in das Sieb und wird durch dessen Löcher mittelst eines einfallenden Wasserstrahls und der Bürsten durchgewaschen. Was nicht durchgeht, das Grobe, wird seitwärts fortgeschafft; der feine durchgewaschene Torfschlamm geht durch den Kegelapparat, wo er vollends mechanisch aufgeschlossen wird, in die Schlammkufen. Diese sind mit einem Quirlapparat versehen, dessen hohle Arme zugleich als Rührer und Röhren dienen, um soviel Wasser zuzuleiten, dass sich die schwereren Mineraltheile (thönige natürlich nicht) unter mässiger Rührbewegung von dem Torf loslösen und zu Boden setzen. Aus diesen Kufen hebt ein zweites Paternosterwerk den Schlamm von der Oberfläche in hochgelegenen Rinnen, um ihn in die zum Formen dienenden Satzbehälter oder Sickerkästen zu vertheilen. Diese Kästen, deren etwa 800 vorhanden sind, haben beiläufig 150 Quadratfuss Fläche und sind nach Art der Filter eingerichtet, die Wände mit Brettern belegt und der Boden aus einem das Wasser langsam durchlassenden Material, mit Bast oder Aehnlichem bedeckt. Man giebt ihnen eine solche Tiefe (1 bis 2 Fuss), dass die darin enthaltene Torfmasse nach dem Trocknen die Stärke der Soden hat. Schon nach wenigen Tagen ist der Torfschlamm fest genug, um ihn mittelst gitterförmiger Formen in Soden zu zertheilen, die dann allmählig herausgenommen und zuletzt immer langsamer, d. h. in dichteren Haufen und mit Stroh bedeckt, getrocknet werden. Die geschlämmte Torfmasse ist nämlich speckig und unplastisch, sie kann nicht gut wie Thon in Formen gestrichen werden. Trocknet sie rascher, als sich die Feuchtigkeit aus dem Innern an die Oberfläche ziehen kann, so bildet diese letztere eine compacte Kruste und die Soden werden zu Schanden. — Ein ähnliches Verfahren ist in der von Roy zu St. Jean am Bielersee und von Hebert bei Rheims errichteten Anstalt im Gang. — Die Producte sind Soden von 1,22, nach anderen sogar 1,8 specif. Gewicht mit wenig erkennbarer organischer Structur. Es sollen angeblich 100 Ctr. Torfmasse 14 bis 15 Ctr. fertigen Torf geben und der Aschengehalt um  $\frac{7}{8}$  vermindert werden.

Wie man sieht, sind die Vortheile des Schlämmens mit einigen Nachtheilen erkauft: man hat einen grossen Aufwand von Wasser nöthig, viel Wasser zu transportiren, durch die Reinigung und Beseitigung der groben Theile viel Abfall und bei grosser Abhängigkeit vom Wetter einen erheblichen Verlust an Zeit und Capitalzins wegen der Bedingung des langsamen vorsichtigen Trocknens. Diese Nachtheile müssen fallen, sobald es gelingt den gewöhnlichen unaufbereiteten Torf zu verdichten.

Dies ist der Zweck des neuen seit 1856 von Exter in Haspelmoor bei Augsburg und von Gwynne in England eingeführten Verfahrens, den Torf durch trocknes Pressen zu verdichten. Man verschafft sich

das Material, den lufttrocknen Torf, indem man nach vorgenommener Entwässerung durch Gräben und Beseitigung der Rasendecke mit einem Pflug von der Construction der Skizze Fig. 4, der aus zwei spitzwinklig

Fig. 4.



zusammengefügtten Brettern mit den Pflugschaaren *c*, *c* und *d*, nebst dem Wagen *a* und der Leitstange *e* besteht, eine halbzollstarke Schicht Torf abhebt, wenn sie halbgetrocknet ist, mit einer Art Egge (Klopfer) übergeht und zerkleinert, die Schollen oder Torfklein dann mit einer den Saatdeckern ähnlichen Vorrichtung wendet und wenn lufttrocken, mit einem den Schneepflügen gleichenden Werkzeug zusammenschaufelt, um es schliesslich mit einem Sammler vom Boden aufzunehmen, den man als eine Art riesigen mit Zugvieh bewegten Hobel bezeichnen kann. Karren auf Schienensträngen bringen das getrocknete Torfklein in das Magazin. Die dünnen Torfstückchen trocknen gern und schnell, so dass es leicht ist, auch bei schlechter Witterung im Sommer so-

viel Torfklein zusammenzubringen als man im Winter zur Speisung der Presse bedarf. Vor dem Pressen wirft man das Torfklein durch ein Sieb, um die gröberen Stücke abzuseiden, das Feine geht durch eine Trockenkammer von sehr complicirter Einrichtung, worin die rückständige Feuchtigkeit ausgetrieben und der Torf zur Presse vorbereitet wird. Die Trockenkammer ist mit verbrauchtem Dampf aus der Dampfmaschine geheizt, der mittelst einer in sechs Schlangenwindungen abgelenkten, aus flachen, 2 Zoll hohen Blechkasten gebildeten Leitung von oben nach unten geführt wird. Auf demselben Wege wird der Torf und zwar mittelst eines Systems von archimedischen Schnecken fortbewegt; am Ende eines Stockwerks angekommen, fällt er auf einem geneigten Blech in die nächste ins Bereich eines ähnlichen Systems von Schnecken u. s. f. Der Torf braucht etwa 1 Stunde, um seine Bahn im Trockenofen zurückzulegen. Bei seinem Austritt, wo er noch 10 bis 12 Proc. Feuchtigkeit und eine Temperatur von 40 bis 50° (nach Anderen mehr) besitzt, fällt er durch Trichter in die drei Pressen. Diese sind sogenannte Excentrikpressen von sehr massiver Construction und grosser Kraft. Der Kolben bewegt sich in wagerechter Richtung hin und her. Bei seinem Rückgange füllt sich der freigewordene Raum mit Torfmehl, bei dem Vorrücken wird dies zu Kuchen zusammengedrückt. Die Rückwand oder den Boden der Presse bilden jedesmal die vorhergepressten Kuchen, welche mit grosser Reibung durch eine Verengerung hindurchgetrieben werden und so den erforderlichen Widerstand bieten. Durch diese Reibung erleidet die ohnehin schon vorgewärmte Torfmasse eine starke Erhitzung.

Das Torfmehl erhält durch die Pressung die Form von Ziegeln, 1 Zoll dick bei 3 Zoll Breite und 7 Zoll Länge und dabei ein specif. Ge-

wicht von 1,14 (nach Anderen 1,52), so dass diese Ziegeln wenigstens fünfmal weniger Raum einnehmen, als gestochener Torf.

Man ist über die Art, wie die Wärme bei dem Pressen wirkt, nicht einig. Zwei genau eben geschliffene Glasplatten wachsen durch blosses Aufeinanderliegen zuweilen zusammen; zwei frische Schnitte Blei unter einigem Druck noch leichter, zwei Stücke Wachs mit grösster Leichtigkeit; es kommt nur darauf an, dass die kleinsten Theilchen vielseitig in unmittelbare Berührung kommen — beim Glas, weil die Flächen zuvor passend geschliffen sind, beim Blei und Wachs, weil sie unter dem Druck durch Biegsamkeit passend werden — und dass die Berührungsflächen rein sind. Durch Erhitzen wird die an der Oberfläche der kleinsten Theilchen verdichtete Luft und Feuchtigkeit vertrieben, die Torftheilchen kommen reiner, auch bei ihrer Geschmeidigkeit und dem hohen Druck in sehr vielseitige Berührung; die Geschmeidigkeit der Fasern ist in der Wärme grösser als in der Kälte, so dass sie die Lage und Form, die sie warmgepresst annehmen, lieber behalten als kaltgepresst, ähnlich wie beim Bügeln der Wäsche. Da übrigens der Torf bei 100° C. schon Merkmale von empyreumatischer Zersetzung giebt (Marsilly), so ist nicht unwahrscheinlich, dass die Producte dieses beginnenden Processes ein Bindemittel abgeben. — Bei der Dichtung des Torfs durch Schlämmen kommen ganz andere Erscheinungen in Frage. Die kleinsten Theilchen und Fasern des Torfs haben, wenn sie sich nach dem Aufschlämmen aus Wasser absetzen, Gelegenheit, wie oben bemerkt, sich so zusammenzulegen und gewissermaassen zu ordnen, dass ihre Elasticität im Verlauf des Trocknens keine Ursache hat, dem mit der Verflüchtigung der Feuchtigkeit fortschreitenden Aneinanderrücken der Theilchen ein Hinderniss entgegenzusetzen; das Erzeugniss wird ungleich dichter und fester ausfallen.

Der Weg, den mit dem Pflug gewonnenen Torf erst lufttrocken zu machen und dann erst mittelst der Presse zu formen, gewährt den nicht hoch genug anzuschlagenden Vortheil einer viel geringeren Abhängigkeit von Wetter und Jahreszeit. In Schollen und kleinen Brocken, also im Zustande grösserer Zertheilung, trocknet der Torf leichter und rascher; jeder einzelne Theil wird während des rascheren Trocknens weniger häufig dem Regen ausgesetzt sein; ein Regenguss während des Trocknens, wenn er den Torf beschädigt, beschädigt ihn zu einer Zeit, wo er noch nicht mit den eigentlichen Formkosten behaftet ist. Bei mittlerer Gunst der Witterung hat es keine besondere Schwierigkeit, den ganzen Winter-vorrath für den Bedarf der Pressen in der trocknen Jahreszeit unter Dach zu bringen.

Ueberhaupt ist das Trocknen des Torfs mit dem Anschein der Einfachheit eine in der That so schwierige und umständliche Arbeit, dass sie an den meisten Orten einen entscheidenden Einfluss auf den Gewinn der Torfförderung übt. Die Schwierigkeiten liegen theils in der Natur des Torfs, theils in den äusseren Umständen. Der Wassergehalt des frischgestochenen Torfs ist ungeheuer, meist nicht unter  $\frac{3}{4}$  und mehr seines Ge-



wichts angeschlagen; gemässigte Himmelsstriche sind die nothwendige Voraussetzung seiner Entstehung, aber sie bedingen auch kürzere und feuchtere Sommer, als mit der Bewältigung so grosser Wassermengen ohne eigentliche künstliche Hilfsmittel sich verträgt. Der Torferleidet beim Trocknen eine je nach seiner mehr fasrigen oder mehr erdigen Beschaffenheit eine verschiedene, aber stets sehr beträchtliche Schwindung; sie beläuft sich bei den Torfen der bayerischen Moore z. B. auf etwa  $\frac{1}{3}$  der Länge und die Hälfte der Dicke der Soden, also auf  $\frac{1}{6}$  des Volums. Wie bei allen ähnlichen Fällen gefährdet diese starke Schwindung, wenn sie irgend ungleichmässig vor sich geht, den Zusammenhang: Risse, Zerklüftungen, Zerbröckelung, Massen von Abfall, sei es zur Stelle oder beim Transport, mithin entsprechende Verluste und Entwerthung des Productes sind die Folgen. Während die Kürze der warmen Jahreszeit zur möglichst raschen Trocknung drängt, fordert die Bedingung des gleichmässigen Trocknens ebenso sehr einen langsamen Gang. Bei dem frischen Torf ist die Trocknung durch künstliche Wärme, weil stets ungleich rascher als die Trocknung in Luft und Sonne, so gut als unpraktisch. Dazu kommt, dass der Regen aus dem Torf, vor dessen völliger Trocknung, wo er seine Aufschwemmbarkeit in Wasser also noch nicht verloren hat, die feineren schlammigen Theile, d. i. gerade den besten Theil ausspült und die Soden lose, zerbrechlich und unförmlich macht.

Aus diesen Gründen pflegt man in der Regel beides zu verbinden und den Torf — soweit nicht etwa darin durch die nasse Presse vorgearbeitet ist — erst bis auf einen gewissen Grad in der Luft abtrocknen zu lassen, um die Entfernung der natürlichen Feuchtigkeit dann durch künstliche Wärme fortzusetzen. Bis zu welchem Punkt die Austrocknung zu treiben ist, hängt von der Bestimmung des Torfs ab, denn für gewisse Anwendungen, insbesondere zu metallurgischen Zwecken, ist selbst der dem lufttrocknen Zustand entsprechende Wassergehalt unzulässig. Auch kommt hier in Betracht, dass Torf stärker ausgetrocknet als diesem Zustand entspricht, nach nicht sehr langer Zeit aus der Luft bis zum Punkt des hygrometrischen Gleichgewichts wieder Wasser anzieht, dass mithin eine starke Austrocknung etwa über 15 Proc. Wasser hinaus nur bei rascher Verwendung wahren Vorthail bietet.

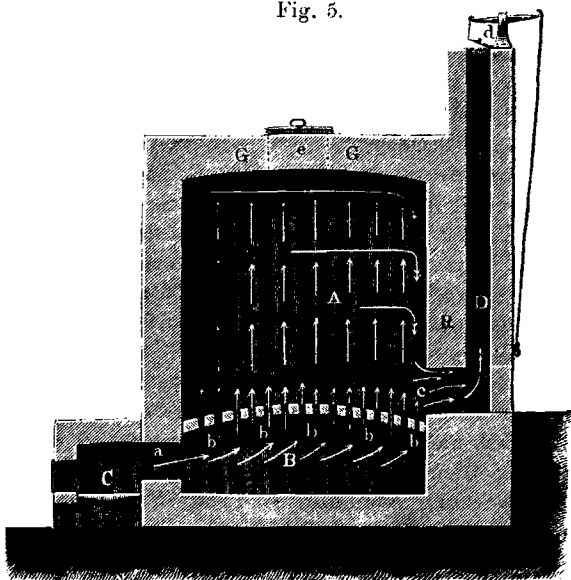
Bei der Errichtung von Anstalten zum Trocknen des Torfs mittelst künstlicher Wärme ist der hohe Betrag des zu verflüchtigenden Wassers, welcher nothwendig mit einem entsprechend hohen Verbrauch von Heizmaterial verbunden ist, eine weitere beengende Rücksicht. Man sucht derselben soviel als möglich durch Verwendung von sonst werthlosen Abfällen (Wurzeln, Holzstücken, Torfklein), in Hüttwerken von verllorener Wärme (der Hoh-, Puddelöfen u. s. w.), sowie durch möglichste Ausnutzung der Wärme, ihrer Träger und des Raums gerecht zu werden. Endlich ist die Trocknung stets nicht nur von einer Ausgabe für Heizmaterial, sondern auch von einer solchen für Handarbeit unzertrennbar. Namentlich ist in dieser Beziehung jedes nicht unbedingt nothwendige Auf-

schichten, Abladen u. s. w. um so mehr zu vermeiden, als dabei immer wieder ein neuer Abgang stattfindet und diese Vorrichtungen damit dem Preis eines ohnehin nicht hochwerthigen Erzeugnisses allzuleicht gefährlich werden.

Bei den jetzt üblichen Trockeneinrichtungen dient das Heizmaterial entweder mittelbar dem Zweck, d. h. so, dass man zunächst damit Luft erwärmt und diese dann zur Verflüchtigung der Feuchtigkeit verwendet, oder so, dass man die heißen Verbrennungsgase selbst unmittelbar durch den aufgeschichteten Torf streichen lässt. In dem letztern Fall dürfen diese Gase natürlich nicht mit ihrer ganzen Verbrennungstemperatur, sondern höchstens mit  $120^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  C. zu dem Torf hinzutreten, wenn die Austrocknung nicht in ein Anzünden oder in eine Verkohlung des Torfs ausarten soll.

Die Skizze <sup>1)</sup>, Fig. 5, giebt eine Art der Oefen mit unmittelbarer Trocknung den Grundzügen nach wieder, wie sie in Lippitzbach in Kärnthen und

Fig. 5.



in Neustadt a. R. gebräuchlich sind. Die Verbrennungsproducte treten aus der Feuerung *C* in einen unteren überwölbten Raum *B* zur Abkühlung, Mischung und Vertheilung und von da durch die Züge *b, b, b* des Gewölbes in den oberen zur Aufnahme des Torfs bestimmten Raum *A*, dessen Oeffnung *e* beim Eintragen dient. Wenn die Arbeit in vollem Gange ist,

<sup>1)</sup> Rationelle Torfverwerthung, ein Leitfaden etc. E. Schenck zu Schweinsberg; Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn S. 8.

so werden die Gase der Feuerung bei dem Durchstreichen durch den aufgestapelten Torf, mit Feuchtigkeit beladen und des grösseren Theils ihrer Wärme beraubt, das Deckengewölbe *G* erreichen und so schwerer geworden, an den Seitenwänden entlang wieder zu Boden sinken, wo sie durch die Fische *cc* in der Rückwand *R* mittelst der Esse *D* ins Freie geschafft werden. Man begreift, dass die Gase bei ihrem Eintritt in *D* zwar theilweise, aber nicht völlig abgekühlt sein dürfen; denn in diesem Fall würde der Kamin *D* nicht mehr ziehen, also die Heizung ins Stocken kommen und die Gefahr einer Verdichtung von Wasser innerhalb *A*, etwa in dem in der Nähe der Wand *R* befindlichen Torf und an dieser Wand selbst, um so näher gerückt, als die Feuerungsgase schon vom Heizmaterial aus sehr viel Wasser enthalten. Der Gang der Darrung wird einerseits durch die Quantität des bei *C* aufgegebenen Heizmaterials, andererseits durch die Essenklappe *d* regulirt. — So wenigstens sollte die Bewegung der Gase nach dem vorgezeichneten Gang sein, was jedoch in der Wirklichkeit schwerlich so zutrifft. In der That werden und müssen die Gase, wenn sie einmal das Gewölbe *G* erreicht haben, nicht bloss an der Wand *R*, sondern ebenso an den drei übrigen Wänden herabströmen, da sie aber am Fuss dieser Wände keinen directen Ausgang finden, mit dem aufsteigenden Strom der Gase in Conflict kommen. Endlich dürften die in der Nähe der Rückwand *R* aus *B* aufsteigenden Gase schwerlich den engen und schwierigen Weg durch den aufgestapelten Torf hindurch dem näheren unmittelbar durch *c* vorziehen. Beiderlei Abweichungen schaden dem Nutzeffect des Darrofens.

Bei den zuerst von Schlägel auf österreichischen Hütten eingeführten Darröfen, welche viele Verbreitung, selbst auf französischen Hütten gefunden haben, treibt man die von einer Feuerung kommenden Verbrennungsgase mittelst eines Ventilators unter der gewölbten Decke der Trockenkammer ein und zieht die verbrauchte, mit Feuchtigkeit beladene Luft am Boden durch Oeffnungen ab, welche mit Kaminen in Verbindung stehen. Diese Abzugsöffnungen sind aber nicht an einer, sondern an zwei gegenüberstehenden Seiten der Kammer angebracht.

Ein Beispiel der mittelbaren Anwendung der Wärme giebt der Darröfen von Alexishütte bei Lingen, dessen Einrichtung aus der Skizze Fig. 6 bis 8 (a. f. S.) ersichtlich ist. Der Hauptpunkt, der die Form und Einrichtung des Ofens bestimmt, ist der, dass die Torfsoden nicht unmittelbar in den Ofen ein- und ausgetragen, sondern auf Karren *G* geschichtet und mittelst dieser zum Trocknen auf dem Schienengeleise *SS* aus- und eingefahren werden. Zur Heizung des Ofens erzeugt man (vom Hohofengebläse aus) in einem (nicht abgebildeten) Generator brennbare Gase, welche durch die Röhren *E* getrieben werden. Durch die Abzweigung *N* tritt die zur Verbrennung dieser Gase nothwendige Luft ein; die brennenden und verbrannten Gase circuliren nun in den beiden Hauptzweigen

<sup>1)</sup> Schenck a. a. O. S. 17.

*RR* (der Röhre *N*), welche an jeder der beiden langen Seiten *A* des Ofens eine dreifache Schlangenwindung (Fig. 8) von unten nach oben machen. Die mit Torf beladenen Karren, 20 an der Zahl, befinden sich zwischen beiden Schlangenrohren in der Mitte. Eine bewegliche Querscheidewand *P*

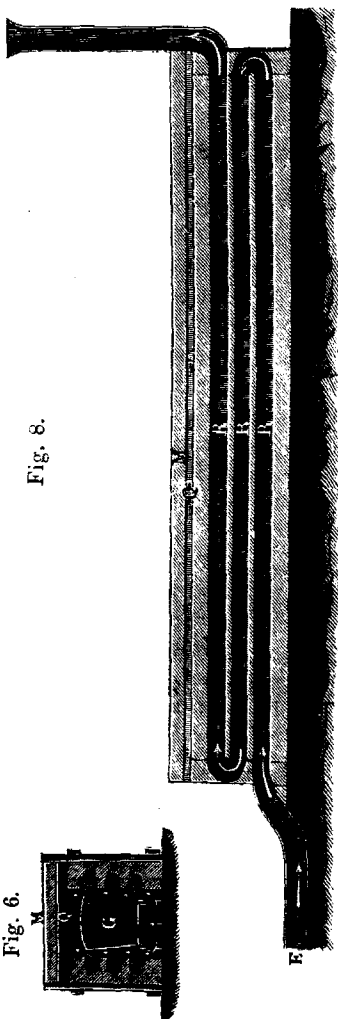


Fig. 8.

Fig. 6.

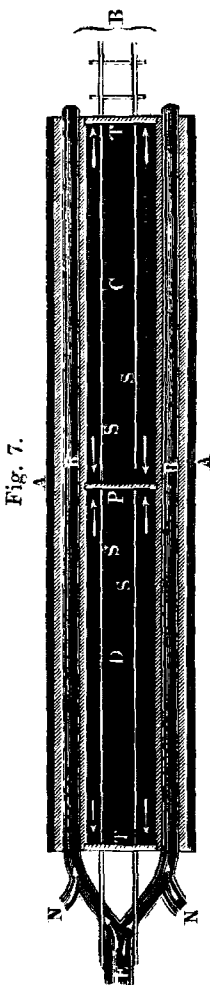


Fig. 7.

theilt den Ofen in eine Abtheilung *C* zum Vortrocknen und eine Abtheilung *D* zum eigentlichen Austrocknen. Alle 12 Stunden zieht man aus der letzteren Abtheilung fünf Karren trocknen Torf aus, schiebt ebenso viele Karren von *C* nach *D* und ergänzt zuletzt in *C* die Reihe durch fünf frisch gefüllte. Nach dieser Auswechslung werden die inzwischen geöffneten Thüren *T* und die Scheidewand *P* natürlich wieder geschlossen.

Die Circulation in diesen Oefen ist nicht sehr vollkommen, sie wirkt zuviel von der Seite, zu wenig von unten und hat zu wenig Wirkung auf die Mitte der in den Karren befindlichen Torfmasse.

Auch kann es unmöglich vorthailhaft sein, die Röhren in die Wand versenkt anzubringen. In der That soll der Torf in diesen Oefen nur 4 bis 5 Proc. seines Gewichts Wasser verlieren bei einem Aufgang von etwa 12 Proc. Brennstoff. Die Luft tritt von unten durch die Thüren ein und,

nachdem sie sich mit Feuchtigkeit beladen, durch Schieber in der aus Eisenplatten *Q* und der Mauer *M* gebildeten Decke aus.

Die von Weber angegebene Torfdarre zu Haspelmoor bei Augsburg<sup>1)</sup>, eine ziemlich grossartige Anstalt, vereinigt die besseren Seiten ihrer Vorgängerinnen mit manchen Eigenthümlichen. Sie ist ein oblonges Gebäude von 120 Fuss Länge auf 56 Fuss Breite, welches auf drei Schienengeleisen mit je 30, also zusammen 90 Karren Torf beschickt wird. Die Heizung ist, ähnlich der von den meisten Treibhäusern, eine sogenannte Canalheizung. Die Feuerungen, je zwei an jeder schmalen Seite des Gebäudes, werden mit Abfällen aus dem Torfbetrieb gespeist; sie münden in ebenso viele Rauchröhren oder Canäle, welche sich unter dem Boden durch die ganze Länge des Gebäudes bis zu den gegenüberstehenden Kaminen fortsetzen. Diese Canäle sind in der Nähe des Feuers, wo also die Gase noch eine hohe Temperatur besitzen, von Stein, im weiteren Verlauf von Eisen. Jede Heizröhre liegt in einem weiteren Canal so eingebettet, dass ein Zwischenraum gebildet wird, der zur Luftheizung dient. Durch eine je neben der Feuerung befindliche Oeffnung nach aussen tritt die frische Luft in diesen Zwischenraum ein, erwärmt sich daselbst an dem Heizrohr und steigt durch oben in dem äussern Canal angebrachte Oeffnungen (je 6 in einer Reihe, also 24 an der Zahl) von dem Fussboden in dem Trockenraum nach der Decke auf. Auf diesem Weg ist sie genöthigt durch den Torf zu streichen; damit dies mit mehr Erfolg geschieht, sind die Karren nicht bloss mit Torf gefüllte Kästen, sondern fahrbare Lattengerüste mit schichtenweise aufgestapelten Torfsoden, womit ein gleichmässigerer Durchgang der warmen Luft bezweckt wird; damit endlich diese letztere nicht etwa unthätig ihren Weg statt durch den Torf, vielmehr durch die Zwischenräume zwischen den Schienengeleisen und Karren sucht, sind diese mit stehenden, ebenfalls mit Torf beschickten Brettergerüsten besetzt. Im Ganzen fasst daher das Gebäude, die Beschickung der beweglichen und unbeweglichen Gerüste zusammengenommen, über 200,000 Stück Soden. An den beiden langen Seiten des Gebäudes ist eine Reihe von weiten Zinkröhren angebracht, welche als Dampfkamine wirken und dazu bestimmt sind, den an den Wänden absteigenden Strom feuchter Luft nach aussen abzuführen. Zu dem Ende münden sie im Innern nahe am Boden, aussen über Dach. Bei vollem Gang der Trocknung soll beim Austritt der Luft aus diesen Kaminen eine starke Wolke niedergeschlagener Dampf sichtbar sein. — Auch bei den Weber'schen Trockenhäusern fragt sich, ob der planmässig vorgezeichnete Gang der Heizungsluft in der Ausübung nicht durch unvorhergesehene secundäre und Gegenströme gestört wird. Zuverlässige Ergebnisse über den erreichten Grad der Trocknung und den Brennstoffverbrauch sind nicht bekannt geworden; nach einer ungefähren Schätzung sollen die Kosten der Trocknung auf 1000 Soden nicht ganz 1 fl. (süddeutsch) betragen, während der Verbrauch an solchem getrock-

<sup>1)</sup> Vergl. Vogel a. a. O; S. 64.

neten Torf gegen gewöhnlichen lufttrocknen für den Gebrauch in Locomotiven um  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  geringer sein soll.

Im Ganzen genommen ist das künstliche Trocknen des Torfs eine noch keineswegs abgeschlossene Frage. Die meisten Einrichtungen leiden daran, dass man hintennach nicht gehörig prüft, ob der Gang der Operation in der durch den zu Grund gelegten Plan vorgeschriebenen Weise auch wirklich vor sich geht, um danach rückwärts die nöthigen Abänderungen oder Verbesserungen zu machen. Bei der Bewegung der Gase oder der Luft ist dies sicher nicht immer der Fall und treten unvorhergesehene Abweichungen ein, welche den Wirkungswerth des Ganzen oft empfindlich beeinträchtigen.

Das Pressen des Torfs dürfte sich in steinkohlenreichen Ländern, wie Grossbritannien, schwerlich rentiren, denn die Auslagen an Maschinen und Arbeitslohn sind jedenfalls sehr bedeutend.

### Steinkohle.

Im Jahre 1853 wurde ein merkwürdiger Process <sup>1)</sup> in Edinburg verhandelt, dessen Entscheidung von der Frage: „was ist Steinkohle?“ abhing. Der Eigenthümer eines Grundbesitzes hatte sämmtliche darauf vorkommende Kohle (*the whole coal*) in Pacht (*lease*) gegeben. Im Verlauf des Baues auf diese Kohle kam der Pächter auf ein brennbares Mineral, welches sich sehr hoch und zum grossen Vortheil des Pächters als Gaskohle verwerthete. Der Grundeigenthümer stellte darauf die Eigenschaft des fraglichen Minerals als Kohle und damit das Recht des Pächters in Abrede, dasselbe zu fördern. Bei dem Process hatte man eine lange Reihe von wissenschaftlichen Personen, Chemikern, Botanikern, Geologen und Mikroskopikern, sowie praktische Gasingenieure, Kohlenhändler u. a. m. zugezogen. Von der einen Seite suchte man das Mineral als Kohle, von der anderen als bituminösen Schiefer zu erklären. Die Entscheidung war sehr geeignet, wie man sieht, zu Widersprüchen zu führen. Der Vorsitzende des Gerichts fasste deshalb, die wissenschaftliche Entscheidung gänzlich bei Seite lassend, die Verhandlung wie folgt zusammen: „Die Frage, welche Ihrer (der Geschworenen) Prüfung vorliegt, ist keine Frage über diese oder jene Motive, sondern die Frage: was ist das vorliegende Material? was ist Steinkohle im Sinn und Sprachgebrauch derjenigen Personen, welche mit diesem Material handeln und verkehren, was ist Kohle nach dem gemeinen Sprachgebrauch in Schottland? Die Depositionen der Experten in den letzten fünf Tagen lassen eine wissenschaftliche Definition

<sup>1)</sup> A full report of the trial before the Lord Justice-General and a special Jury of the issues in the action and at the instance of Mr. and Mrs. Gillespie of Torbanehill against Messrs. Russel and Son coal masters, Blackbraes, for infringement of lease of coal and ironstone etc. Edinburg 1853.

des Begriffs von Kohle als ausserhalb der Frage liegend erscheinen. Es handelt sich also darum, was ist Kohle im gewöhnlichen Sinn des Wortes, nach der Auffassung des gewöhnlichen Lebens im Gegensatz zu dem rein wissenschaftlichen, nach der im schriftlichen Geschäftsverkehr angenommenen Bedeutung — —“ Der Wahrspruch des Schwurgerichts erklärte schliesslich das Mineral für Kohle. Seitdem haben die preussischen Behörden dasselbe Mineral vom Begriff der Steinkohle ausgeschlossen. Aus dieser Verhandlung geht hervor, dass sowohl vom Standpunkte der Wissenschaft als des Verkehres die scharfe Definition des Begriffes „Kohle“ mindestens ihre Schwierigkeiten hat. Was man gewöhnlich mit dem Wort „Kohle“ zu bezeichnen pflegt, sind Stoffe, welche in ihren physikalischen wie chemischen Kennzeichen weit von einander abweichen. Alle sind jedoch aus der Zersetzung vegetabilischer Substanzen unter bestimmten Bedingungen entstanden und gehören den verschiedensten Stadien dieser Zersetzung an, vom Lignit, welcher in einigen Varietäten äusserlich und innerlich von dem Holz kaum verschieden ist, als äusserstes Glied auf der einen, bis zum Anthracit auf der anderen Seite, welcher fast aus blossem Kohlenstoff besteht. Auch der Gehalt an unverbrennlichen Stoffen ist sehr wechselnd. Angenommen, ein Mineral bestehe aus 5 Proc. einer verbrennlichen, von Steinkohle nicht verschiedenen und aus 95 Proc. unverbrennlicher Substanz, so würde Niemand ein solches Mineral als Kohle bezeichnen. Die Frage, wo die Grenze des für den Begriff „Kohle“ zulässigen Gehaltes an unverbrennlichen Bestandtheilen liege, lässt sich nicht entscheiden und überhaupt eine scharfe Definition von Kohle bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft nicht geben. Auch die Geologie bietet dafür keine genügende Stütze, denn das Mineral des Edinburger Processes findet sich neben der Kohle in wahren Kohlenflötzen, ebenso wie sich wahre Kohle in anderen Flötzen und sogar in jüngeren Formationen findet. Folgende Begriffsbestimmung dürfte immerhin der Wahrheit noch am nächsten kommen: Kohle ist ein festes Mineral, mehr oder weniger brennbar, schwarzbraun bis schwarz von Farbe, undurchsichtig (ausser in äusserst dünnen Schichten), spröde, nicht schmelzbar ohne Zersetzung, so gut als unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Terpentinöl und einem Aschengehalt, welcher die Bedingung der Anwendung in gewöhnlichen Feuerungen nicht zulässt. In dieser Begriffsbestimmung sind Bernstein und ähnliche Harzkörper, Bitumen, bituminöse Schiefer, soweit diese etwa als Brennstoff könnten angewendet werden, endlich der Torf, letzterer bezüglich der Sprödigkeit, ausgeschlossen.

Dr. Bennett<sup>1)</sup> hat den Vorschlag gemacht, gewisse Ringe, welche sorgfältig präparirte Querschnitte unter dem Mikroskop zeigen, als entscheidendes Kennzeichen anzunehmen, indem seiner Ansicht nach das

<sup>1)</sup> An investigation into the structure of the Torbanehill mineral and of various kinds of coal J. Hughes Bennet. M. D. F. R. S. E. Transactions Roy. Soc. Edinb. Vol. 2, part. I, 173. 1854.

Percy, Metallurgie. I.

Mineral von Torbanehill bestimmt von jeder Art Steinkohle unterschieden werden kann. Die Histologie hat diese Entscheidung jedoch nicht angenommen. Dr. Bennett bestreitet die Richtigkeit des Wahrspruchs der Geschworenen, indem er schreibt, „bei der Gerichtsverhandlung hat man „es plausibel zu machen gesucht, dass einem zwischen zwei Personen ab- „geschlossenen Geschäft gegenüber wissenschaftliche Wahrheit keine Be- „weiskraft habe, und dass unter den Wallfischfängern der Wallfisch immer- „hin als Fisch zu gelten habe; aber ebensowenig, wie ein mit dem Bau und „der Lebensthätigkeit des Wallfisches vertrauter Naturforscher den Wall- „fisch auch nur einen Augenblick darum unter die Fische rechnen wird, „weil er äussere Aehnlichkeit damit hat und im Wasser lebt, — ebenso „wenig, behaupte ich, wird ein mit dem Bau und den Eigenschaften des „Minerals von Forbanehill Vertrauter dieses für eine Kohle erklären, bloss „deswegen, weil es gegraben wird und brennbar ist.“

Welche Verschiedenheiten der Ansichten auch über die Bildung der grossen Kohlenbecken herrschen mögen, — ob diese Massen an der ursprünglichen Stelle sich befinden wo die Pflanzen vegetirten, denen sie ihre Entstehung verdanken, oder ob sie dahin zusammengeschwemmt sind, — so ist man doch darin einig, dass sie überhaupt von Pflanzen abstammen. Das Studium der Kohlenanalyse ist geeignet, die Abstufungen des Uebergangs von Holz in den Anthracit zu versinnlichen; wie z. B. in nachfolgender Reihe:

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauer- stoff
1. Holz (Mittel der Analysen 1 bis 26 S. 68.)	100	12,18	83,07
2. Torf . . . . .	100	9,85	55,76
3. Lignit (Mittel aus 15 Arten) . . . . .	100	8,37	42,42
4. Kohle (Ten-yard) aus d. Südstaffordshire Becken	100	6,12	21,23
5. Kohle vom Tynefluss . . . . .	100	5,91	18,32
6. Kohle von Pentrefellin, Südwaies . . . . .	100	4,75	5,28
7. Pennsylvanischer Anthracit . . . . .	100	2,84	1,74

Durch die verschiedenen Stufen hindurch findet mithin eine stetige Abnahme des Sauerstoffs und Wasserstoffs oder was dasselbe ist, eine stetige Zunahme des Kohlenstoffs statt. Dasselbe gilt für den Wasserstoff, welcher einen, mit Ausnahme des Anthracits, stets wachsenden Ueberschuss über das zur Wasserbildung erforderliche Verhältniss zeigt.

Wasserstoff		Wasserstoff	
Nr. 1. . . .	1,80	Nr. 5. . . .	3,62
„ 2. . . .	2,89	„ 6. . . .	4,09
„ 3. . . .	3,07	„ 7. . . .	2,63
„ 4. . . .	3,47		

Man kann die Entstehung dieser einzelnen Stufen aus dem Holz als eine Ausscheidung von Wasserstoff (in Verbindung mit Kohlenstoff) als Sumpfgas und (mit Sauerstoff) als Wasser, sowie des Sauerstoffs selbst als



Kohlensäure erklären<sup>1)</sup>. Das Auftreten von Sumpfgas dabei beweisen die schlagenden Wetter der Kohlengruben. Wasserstoff und Sauerstoff werden übrigens niemals gänzlich abgeschieden, und finden sich selbst im Anthracit immer noch zu einigen Procenten.

Zu den regelmässigen Bestandtheilen der Kohle gehört auch der Stickstoff im Betrag von 1 bis 2 Proc.; er stammt von den stickstoffhaltigen Begleitern der Cellulose im Pflanzenkörper. Auf der Gegenwart des Stickstoffs beruht die Gegenwart des Ammoniaks in den Zersetzungsproducten der Kohle und die alkalische Reaction derselben, während diese bei Holz durch Essigsäure stets sauer ist.

Auch der Schwefel ist ein nie fehlender Bestandtheil der Kohle; sei es als schwefelsaures Salz in der Asche, sei es als Schwefeleisen, sei es als Bestandtheil organischer Verbindungen wie im Eiweiss. Der grösste Theil des Schwefels ist als Einfach-Schwefeleisen zugegen, und erscheint bei der trocknen Destillation theils als Schwefelwasser-, theils als Schwefelkohlenstoff.

Alle Kohlen pflegen bei 100°C. mehr oder weniger Wasser zu verlieren, ein Verlust, der selbst bei anscheinend trocknen Kohlen bis 20 Proc. betragen kann. Ob dieses Wasser ganz und gar hygroskopisch oder zum Theil gebunden, ist ungewiss, doch letzteres aus später zu erwähnenden Gründen wahrscheinlich. Der Gehalt an Wasser, welchen die Kohle zurückhält, nachdem sie lufttrocken geworden, verdient mehr Beachtung und Feststellung, als ihm bisher zu Theil geworden.

Der unverbrennliche Theil der Kohle besteht vorwiegend aus Kiesel-erde, Thonerde, Kalk und Eisen; sie ist das, was als Asche zurückbleibt. Der Gehalt an Thonerde, welche nicht zu den gewöhnlichen Bestandtheilen der Pflanzenasche gehört, giebt an die Hand, dass die Steinkohlenasche nicht bloss den letzteren, sondern auch den von aussen her zugeführten Stoffen ihren Ursprung verdankt. Ausserdem liefern die Bedingungen der Entstehung der Steinkohle, insbesondere die Betrachtung der Kohlenflöze mit den zwischengelagerten Thon- und Sandsteinschichten den augenscheinlichen Beweis der Einfuhr jener Stoffe von aussen. Als Beispiel mag derjenige Eisenstein der Kohlenformation dienen, welcher in England unter dem Namen „black band“ bekannt ist und im Wesentlichen aus einem innigen Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul mit Kohlensubstanz besteht. Am schlagendsten geben dies endlich die Untersuchungen von Taylor<sup>2)</sup> über die Asche einer Kohle von Newcastle, sowie des Gesteins aus dem Hangenden und Liegenden ihres Flötzes zu erkennen.

<sup>1)</sup> Liebig, Agriculturchemie. — Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie Bd. II, S. 1780.

<sup>2)</sup> Bischof, Lehrb. etc. Bd. II. 1771. — Edinburgh new philosophical Journal, Vol. L, p. 140. 1851.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde . . . . .	62,44	59,56	64,21	56,51	58,99
Thonerde . . . . .	31,22	12,19	28,78	31,89	26,19
Eisenoxyd . . . . .	2,26	15,96	2,27	—	5,14
Eisenoxydul . . . . .	—	—	—	7,04	5,11
Kalk . . . . .	0,75	9,99	1,34	1,69	0,67
Bittererde . . . . .	0,85	1,13	1,12	0,85	1,54
Kali . . . . .	2,48	1,17	2,28	1,38	2,34
Natron . . . . .	—	—	—	0,61	—
	100,00	100,00	100,00	99,97	99,98

Nr. 1. Feuerfester Thon als Liegendes, nach Abzug von  $10\frac{1}{2}$  Proc. Wasser und 0,44 Proc. Chlornatrium und schwefelsaurem Natron. Nr. 2. Von Kohle guter Qualität mit 1,36 Proc. Asche, nach Abzug von 8,2 Proc. Schwefelsäure, über deren Quelle später. Nr. 3. Von Kohle geringerer Qualität mit 16,9 Proc. Asche, nach Abzug der Schwefelsäure. Nr. 4. Von bituminösem Kohlenschiefer, nach Abzug von 39,35 organischer Substanz. Nr. 5. Von blauem Kohlenschiefer, nach Abzug von 11 Proc. Wasser.

**Asche der fossilen Kohlen.** Die Asche der Kohle ist sowohl ihres Gewichtverhältnisses als ihrer Zusammensetzung nach zu beachten; ihrer Menge nach kann sie bis zur Geringwerthigkeit, selbst bis zur gänzlichen Unbrauchbarkeit der Kohle steigen. Die Bestimmung gelingt am besten in Platin- oder Porzellantiegel mittelst Gaslampe oder Muffel. Was die Beschaffenheit der Asche betrifft, so ist das Eisenoxyd von ganz besonderer Wichtigkeit, da Schwefelkies in allen Kohlen vorkommt, entweder unsichtbar in der Masse vertheilt, oder in Gestalt sichtbarer Blättchen, oder in Lagern, oder endlich in Knoten von oft erheblichem Umfang. Die Hitze, welche vertheilter Eisenkies in Berührung mit der Luft entwickelt, ist ein Hauptgrund der Selbstentzündung der Kohlengruben. Gewisse Sorten von Kohlen zeigen, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt werden, an der Oberfläche gelbe Flecken, welche aus basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd (durch Oxydation des Eisenkieses) bestehen. Anfangs bildet sich nur schwefelsaures Eisenoxydul; bisweilen in so grosser Menge, dass die Kohle vollständig zerfällt und die Grubenwasser einen starken Eisengeschmack annehmen. Derartiges Wasser greift die Dampfkessel stark an, und setzt an der Luft einen ockrigen, gelbbraunen Niederschlag von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Der Kohlenschiefer, im Wesentlichen Thonerdesilicat, ist bis zu einem gewissen Grad auch Bestandtheil der Kohle, wie man aus der Analyse ihrer Asche ersieht. Dieses Thonerdesilicat in Berührung mit sich oxydirendem Eisenkies, ist wahrscheinlich die Quelle der weissen, asbestartigen, schönen Ausblühungen, welche aus Eisensulfat  $\text{FeOSO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 24\text{HO}$ , bestehen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Berthier, Annal. des Mines T. V, p. 259. — Rammelsberg, Handwörterbuch d. chem. Mineralogie Bd. I, S. 10. 1840.

Das Schwefeleisen geht bei vollständiger Verbrennung in die Asche als ein Aequivalent Eisenoxyd über; umgekehrt ist das Eisenoxyd in der Steinkohlenasche aus Schwefeleisen entstanden. Zuweilen ist es vorwiegend, so dass es die Farbe der Asche bestimmt, zuweilen nicht; daher die Unterscheidung der Kohle in solche mit rother und mit weisser Asche. Auf dieselbe Erscheinung hin kann der Grad der rothen Färbung, verglichen mit der Quantität der Asche, als ein Maass des Gehalts der Steinkohle an Schwefeleisen (Eisenkies) gelten. Ein grösserer Gehalt von Eisenkies, besonders in Form von Einschlüssen oder Nestern, greift die eisernen Roststäbe stark an, zuweilen in dem Grade, wie der Verfasser beobachtet hat, dass von der unteren Rostfläche förmliche Stalactiten herabhängen. Sinternde oder schmelzbare Aschen von Steinkohlen bilden eine Art von Schlacken (engl. clinker), deren Anhäufung auf dem Rost einerseits den Luftzug und dadurch den Gang des Ofens herabstimmt, andererseits die Zerstörung der Roststäbe beschleunigt, indem sie die Abkühlung derselben durch die Zugluft hemmt. Ein grösserer Gehalt an Eisenoxyd wirkt unter Umständen sehr auf Verschlackung der Asche. Im Allgemeinen gilt eine Kohle besonders für Dampfkessel um so besser, je weniger ihre Asche backt, denn diese Eigenschaft bedingt ausser der raschen Zerstörung noch eine Vermehrung des Arbeitslohnes für Reinigung der Roste. Nur Ausnahmsweise, wie in Südwaies, wo die einzige Möglichkeit der Anwendung gewisser geringwerthiger Kohlensorten durch die Bildung eines solchen Schlackenbetts möglich wird, zieht man davon Nutzen. Man lässt es nämlich auf 12 bis 20 Zoll Dicke anwachsen und unterhält darin Sprünge und Klüfte zum Durchgang der Luft. Im Maass als die Dicke von oben zunimmt bricht man von unten Schlacken aus. Bei der bezeichneten Dicke des Aschenbetts sind die Roststäbe weit genug vom Feuer, um ungefährdet zu sein. Ein gewisser Gehalt an erdigen Substanzen ist übrigens für die Stetigkeit des Feuers von Vortheil, wie man z. B. aus diesem Grunde in Südstaffordshire die in der Mitte des Ten-yard-Flötzes vorkommende Kohle, sogenannte „Brasils“, für Flammofenbetrieb vorzieht.

Gegenüber der gewöhnlichen Art die Analysen zu berechnen, bedingt der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen häufig Fehler, insofern man den Sauerstoffgehalt durch Abzug der Säuren des Kohlen-, Wasser-, des Stickstoffs und der Asche von der trocknen Kohle berechnet. Bei der Verbrennung verwandelt sich das Eisen des Schwefeleisens in Eisenoxyd und der Schwefel mehr oder weniger in Schwefelsäure, welche mit einer der Basen (z. B. Kalk) feuerbeständig verbunden bleibt. Der ganze Gewichtszuwachs der Asche an Sauerstoff — welcher bei vollständiger Bindung des Schwefels, wie sie indessen den weiter unten aufgeführten Analysen von Kohlenaschen zufolge nie statt hat, dem Gewicht des Schwefeleisens ( $\text{FeS}_2$ ) gleichkommen würde, — geht am Sauerstoff in der Berechnung der Analysen ab. Dies ist jedoch nicht die einzige Fehlerquelle, an der die Berechnung der Analysen leidet. Wie man weiss, ist der grösste Theil der Thonerde als Thon in der Steinkohle; Thone enthalten aber Wasser

als solches gebunden, welches, in der Rothglühhitze entwickelt, zu dem aus Wasserstoff gebildeten Wasser zählt und so den Betrag dieses Elements erhöht, worauf schon Regnault<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht. Ebenso kann die Gegenwart von kohlensaurem Kalk, der in der Glühhitze Kohlensäure abgibt, den Kohlenstoffgehalt grösser erscheinen lassen, als die Wirklichkeit. Nach Marsilly<sup>2)</sup> giebt ein und dasselbe Handstück, wenn auch noch so homogen und rein, in seinen verschiedenen Theilen keineswegs den gleichen Aschen- oder den gleichen Kokerückstand; es ist daher stets auf richtige Mittelproben zu sehen<sup>3)</sup>.

**Braunkohle.** In dem geologischen Begriff des Wortes versteht man unter Braunkohle fossile Kohlen, welche jüngeren Ablagerungen angehören als die Steinkohlenflötze. Zuweilen, aber doch nur Ausnahmsweise, ist die Braunkohle im Aeusseren, selbst in der chemischen Zusammensetzung nicht von der eigentlichen Steinkohle zu unterscheiden. Es finden allmälige Uebergänge zwischen beiden statt, und ist eine strenge wissenschaftliche Trennung beider nur auf Grund geologischer und einiger weniger chemischer Thatsachen möglich. So fand Frey, dass Braunkohle mit Holzstructur sich, wie bekannt, in Alkalien theilweise, aber in Salpetersäure und chlorigsauren Salzen gänzlich löst. Die schwarzen, nicht erdigen, dichten Braunkohlen thun dies ebenfalls noch, lösen sich aber nicht in Alkalien, so wenig wie die eigentlichen Steinkohlen. Diese lösen sich aber vollständig in einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat mit Salpetersäure zu einem Umlinartigen Körper, der durch Wasser daraus gefällt wird. Im Allgemeinen haben jedoch die Braunkohlen die Eigenthümlichkeit, selbst in lufttrocknem Zustand weit mehr, 15 bis 20 Proc. und darüber, hygroskopisches Wasser zurückzuhalten.

Die Structur der Braunkohlen ist entweder die des Holzes, erdig oder dicht; der Bruch holzartig, uneben oder muschlig; die Farbe heller oder dunkler braun, schwarzbraun oder schwarz; sie sind entweder matt oder fettglänzend; das specifische Gewicht schwankt von 1,2 bis 1,4; die Zusammensetzung hat mehr mit der des Holzes als der Steinkohle gemein. Braunkohlen verhalten sich nie oder fast nie als Backkohlen.

#### Classification der Braunkohlen nach ihrer äusseren Beschaffenheit.

- a. Pech- oder Glanzkohle. Dicht zu prismatischen Stücken spaltbar; Bruch muschlig, Farbe pechschwarz, wachs- oder fettglänzend.
- b. Gemeine Braunkohle. Dicht, von schiefriger Absonderung dunkelbraun bis pechschwarz; Fettglanz oder etwas höher.
- c. Fossiles Holz (Lignit), von Form und Gefüge des Holzes.
- d. Blätterkohle. Entschieden schiefrige Absonderung, oft blättrig, oft elastisch, braun.
- e. Erdige Braunkohle. Dicht, zerreiblich, erdiger Bruch; matt; verschiedene Töne von Braun.

<sup>1)</sup> Annal. des Mines [3] T. XII, 167. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLVI, 882. 1848.

**Zusammensetzung der Braunkohlen.** Die folgende Tabelle enthält Regnault's Analysen (1837) nach dem Grad der vorgeschrittenen Kohlenvermoderung der Fossilien angeordnet:

Brennbare Fossilien der tertiären Formation, bei 100° C. und darüber getrocknet.

		Beschaffen- heit der Kokes	Specif. Gewicht	aschenhaltig				aschenfrei			Koke, in Proc.
				Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff	
Vollkommene Braunkohle	1. Dax, Süd-Frankreich .	pulvrig	1,272	70,49	5,59	18,93	4,99	74,19	5,88	20,13	49,1
	2. Bouches du Rhône . .	„	1,254	63,88	4,58	18,11	13,43	73,79	5,29	20,92	41,1
	3. Hessen-Cassel . . . .	„	1,351	71,71	4,85	21,67	1,77	73,00	4,93	22,07	48,5
	4. Basses Alpes . . . . .	„	1,276	70,02	5,20	27,77	3,01	72,19	5,36	22,45	49,5
Unvollkommene Braunkohle	5. Griechenland . . . . .	} wie Holz- kohle {	1,185	61,20	5,00	24,78	9,02	67,28	5,49	27,23	38,9
	6. Köln . . . . .		1,100	63,29	4,98	26,24	5,49	66,96	5,27	27,77	36,1
	7. Usnach . . . . .		1,167	56,04	5,70	36,07	2,19	57,29	5,83	36,88	—
Bitumenartige Braunkohle	8. Elbogen, Böhmen . .	} aufgebläht {	1,157	73,79	7,46	13,79	4,96	77,64	7,85	14,51	27,4
	9. Cuba . . . . .		1,197	75,85	7,25	12,96	3,94	78,96	7,55	13,49	39,0
Asphalt	10. Mexico . . . . .	—	1,063	79,18	9,30	8,72	2,80	81,46	9,57	8,97	9,0

- Nr. 1. Schön schwarz, Pulver braun, Bruch uneben, sehr matten Glanz, keine Holztextur, verhält sich nicht backend.  
 Nr. 2. Kommt in Kalkstein vor, sehr schiefrig, rein schwarz, Pulver braun, sehr glänzend, Holztextur nur noch in einigen weniger veränderten Stücken unterscheidbar, die braun sind; brennt ohne zu backen, mit russender leuchtender Flamme.  
 Nr. 3. Im Muschelkalk auf Thon; sehr glänzend, mit muschligem Bruch, dem schönsten Gagat ähnlich, aber weicher; Pulver

schwarzbraun, etwas sinternd, nicht backend. Nr. 4. In Kalkstein; schwarz, Pulver hellbraun, Fettglanz, dicht, Koke etwas aufgebläht, als Schmiedkohle geeignet. 5. Am Ufer des Alpheus in Elis gewonnen; dickblättrig; mattschwarz, Pulver braun, deutliche Anzeichen von Pflanzenstructur, hie und da sogar gut erhalten, nicht backend; vor der Analyse mit Chlorwasserstoff zur Entfernung des reichlich eingemengten kohlensauren Kalks behandelt. Nr. 6. In mächtigen Lagern in Sand und Thon an den Rheinufern von Köln bis Bonn; rothbraun, Pulver braunroth; zerreiblich, verschiedene Holztextur, Koke wie Holzkohle. 7. Bei Usnach am Züricher See; braun fast schwarz, Pulver hellbraun, sehr hart, nicht schneid-

Folgende Zusammenstellung enthält die procentische Zusammensetzung

	Specif. Gewicht	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauerstoff
1. Bovey, Devonshire . . . . .	1,129	66,31	5,63	22,86
2. Oedenburg, Ungarn . . . . .	1,285	—	—	—
3. „ „ . . . . .	1,334	—	—	—
4. Bodoncspatak, „ . . . . .	1,327	—	—	—
5. Palojta, „ . . . . .	1,256	—	—	—
6. Zsemle Comorn . . . . .	1,347	—	—	—
7. Wildshut	1,306	53,79	4,26	25,39
8. Thallern } Oesterreich . . . . .	1,413	49,58	3,84	22,68
9. Gloggnitz }	1,364	57,71	4,49	22,14
10. Schönfeld, Böhmen . . . . .	—	61,20	5,17	21,28
11. „ „ . . . . .	—	—	—	—
12. Meissen, Sachsen . . . . .	—	58,90	5,36	21,63
13. „ „ . . . . .	—	62,18	5,47	18,05
14. Riestedt, Preussen . . . . .	1,218	61,13	5,09	31,95
15. Löderburg, „ . . . . .	1,219	55,30	4,90	31,95
16. Teuditz, „ . . . . .	1,263	54,02	5,28	27,90
17. „ „ . . . . .	—	49,91	5,20	32,42
18. Brumby, „ . . . . .	1,263	47,78	4,28	18,42
19. Frankfurt a. O., Preussen . . . . .	—	59,65	4,86	26,41
20. Wittenberg, „ . . . . .	—	64,07	5,03	27,55
21. Zacherben, Sachsen . . . . .	—	64,26	5,76	17,44
22. Tiflis, Georgien . . . . .	—	63,34	5,67	27,93
23. Irkutsk, Sibirien . . . . .	—	47,46	4,56	33,02
24. Laubach, Hessen-Darmstadt . . . . .	—	57,28	6,03	36,10
25. Cassel, Hessen-Cassel . . . . .	—	62,60	5,02	36,52
26. Sipplingen, Bodensee . . . . .	—	—	—	—
27. Sardinien . . . . .	—	59,98	4,75	29,42
28. )Prärien von Nordamerika, östlich	—	56,50	3,65	18,91
29. ) der Rocky-Mountains. Britisch	—	50,60	3,24	14,41

1) Mit Holz untermengt.

2) Soweit der Schwefel in der achten Columnne angegeben.

bar, selbst schwer im Mörser zu zerkleinern; vollkommen erhaltene Holzstruktur. Nr. 8. In einem mächtigen Thonlager, zur Heizung der Porzellanbrennöfen<sup>1)</sup> gebraucht; schwärzlich braun, Pulver rothbraun, dicht; homogen wie Gagat, Bruch muschlig, matt; giebt einen leichten halbmattglänzenden Koke; enthält 1,77 Proc. Stickstoff. Nr. 9. Sammtschwarz, starker Fettglanz; schmilzt leicht beim Erhitzen und hinterlässt einen leichten aufgeblähten Coaks. Nach Regnault der Uebergang von Braunkohle zum Asphalt; wahrscheinlich tertiäres Gebilde. Nr. 10. Schwarz, Pulver schwarz, lebhaft glänzend, starker unangenehmer Geruch, schmilzt unter 100° C.; geologische Verhältnisse unbekannt.

von verschiedenen anderen Ligniten (bei 100° C.) und darüber getrocknet.

Stickstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Koke	Aschen- und schwefelfrei <sup>2)</sup>		
					Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauer- und Stickstoff
0,57	2,36	2,27	34,66	30,79	67,85	5,75	23,39 <sup>3)</sup>
—	0,91	2,39	18,60	—	70,84	4,71	24,44
—	1,63	4,64	17,10	—	71,36	5,09	23,54
—	4,27	3,30	10,84	—	59,88	4,55	35,56
—	2,59	1,41	11,07	—	70,40	5,73	23,87
—	0,57	4,35	12,60	59,55	71,89	4,79	23,31
—	0,98	15,58	26,15	54,7	64,46	5,10	30,44
—	4,56	19,34	22,53	63,7	65,15	5,05	29,80
—	3,12	12,54	25,15	54,5	68,42	5,33	26,25
—	—	12,35	21,2	—	69,82	5,90	24,28
—	—	8,65	—	—	70,80	5,81	23,39
—	6,61	7,50	—	—	68,58	6,24	25,18
—	9,30	5,00	—	—	72,56	6,38	21,06
—	—	1,83	31,66	—	62,27	5,18	32,55
—	—	7,85	49,50	—	60,01	5,31	34,68
—	—	12,80	48,60	—	61,95	6,06	31,99
—	—	12,47	—	—	57,02	5,94	37,04
—	—	29,52	40,60	—	67,79	6,07	26,14
—	—	9,08	16,07	—	65,61	5,34	29,05
—	—	3,35	17,26	—	66,29	5,20	28,51
—	—	12,54	45,37	—	73,47	6,59	19,94
—	—	3,04	—	—	65,34	5,85	28,81
—	—	14,95	—	—	55,81	5,36	38,83
—	—	0,59	—	—	57,62	6,07	36,31
—	—	5,86	—	—	66,49	5,33	28,28
—	—	5,50	—	—	64,96	3,48	31,56
—	—	5,85	—	50,00	63,71	5,05	31,24
0,80	0,60	5,62	13,92	—	70,75	4,57	24,68
0,90	0,42	15,93	14,50	—	73,17	4,68	22,15

<sup>3)</sup> Diese eine Nummer ausschliesslich Stickstoff.

Nr. 1 <sup>1)</sup>). Braun, Structur fasrig blättrig, zerfällt im Wasser, die Finger nicht beschmutzend; giebt einen halbmetsallglänzenden Koke ohne Aufblähen, nur schwach backend; Asche voluminös und roth; brennt mit widrigem Geruch; enthält Kupfer und Blei. Nr. 2. Feinfaserige Braunkohle. Nr. 3. Nichtfaserig. Nr. 4 <sup>2)</sup>). Pechschwarz, Pulver braun, am frischen Bruch bis glasglänzend; Structur hier und da holzartig; bricht in rhombischen Stücken. Nr. 5. Schwarzbraun bis hellbraun; Pulver braun, deutliche Holzstructur; hart und schwer zerreiblich; enthält ein eigenthümliches Harz. Nr. 6. Schwarz, Pulver braun, matter Fettglanz, Bruch uneben, schiefrig, öfter muschlig und rhombisch; ohne Spur von Pflanzenstructur; luftbeständig. Nr. 7 <sup>3)</sup>). Holzartig; Koke durch langsame Zersetzung erhalten, gab bei rascher Verkohlung 2 bis 3 Proc. weniger; trockne Proben der Kohle absorbirten in 24 Stunden 10,8 Proc. Wasser, d. i. 7,3 weniger als sie bei 100° C. verloren. Nr 8 <sup>3)</sup>). Schwarzbraun, holzig, absorbirte getrocknet 15 Proc. Wasser in 24 Stunden. Nr. 9. holzig, sehr zerklüftet. Nr. 10 <sup>4)</sup>). Braunkohle. Nr. 11 <sup>5)</sup>). Dunkelbraune Kohle. Nr. 12 <sup>6)</sup>). Braunkohle. Nr. 13 <sup>7)</sup>). „Schwarzkohle“, Varietät von Braunkohle. Nr. 14 <sup>8)</sup>). Sog. fossiles Holz, Farbe der Asche weissröthlich. Nr. 15—18 incl. Braunkohle der Provinz Sachsen, Preussen; erdig; das specifische Gewicht und das Wasser an frischgeforderten Proben bestimmt; Farbe der Asche bei Nr. 15 gelbbraun. Nr. 16. und 18. graulich weiss. Nr. 19 <sup>9)</sup>). 20. 21. 22 <sup>10)</sup>). 23. Braunkohle. Nr. 24. Lignit. Nr. 25 <sup>11)</sup>). 26 <sup>12)</sup>). Braunkohle. Nr. 27 <sup>13)</sup>). Findet sich <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunde von der See bei Goneza, Provinz Jglesias westlich von Cagliari; die Analyse ist von Abbene und Rossi in Turin; auch in der École des mines in Paris untersucht und als eine schwarze, schiefrige, eisenkiesführende Kohle beschrieben, von pulvrigem Koke, eisenhaltiger Asche. Nach Mittheilung von Sir Roderick Murchison gehört dies Mineral wahrscheinlich zur eigentlichen Steinkohlenformation und wäre danach ein Beispiel einer wahren Steinkohle von lignitartigem Ansehen. Nr. 28 <sup>14)</sup>). Erhalten von Dr. Hector, dunkelbraun, dicht, theilweise holzähnlich, theilweise steinkohlenähnlich,

---

<sup>1)</sup> Vaux, Journ. Chem. Soc. London. Vol. 1, p. 318. — <sup>2)</sup> Nendtvich, chem. techn. Untersuchung der vorzüglicheren Steinkohlen Ungarns. Sitzungsber. der k. Akademie der Wissenschaften, Oct. 1851. — <sup>3)</sup> Nendtvich, chem. techn. Untersuchung der vorzüglicheren Steinkohlen Ungarns. Sitzungsber. der k. Akademie der Wissenschaften, Oct. 1851. — <sup>4)</sup> Baer, Arch. Pharm. [2] Bd. LVI, S. 159. — <sup>5)</sup> Köttig, in Kenngott's Uebersicht etc. 1856. S. 153. Aus Jahrb. k. k. geol. Reichsanstalt Bd. IV, S. 152. — <sup>6)</sup> Graeger, Berz. Jahresber. 1848. S. 261. — <sup>7)</sup> Ebendasselbst. — <sup>8)</sup> Nr. 14 bis 16 u. 18, Bischof, Bergwerksfreund Bd. V, S. 13. Nr. 17. Wagner, polyt. Centralbl. S. 1496. 1847. — <sup>9)</sup> Nr. 19 bis 21, Baer, Arch. Pharm. [2] Bd. LXVI, S. 263 und Bd. LXVII, S. 277. — <sup>10)</sup> Nr. 22 u. 23, Woskresensky, Kenngott's Uebersicht etc. S. 256. 1852. — <sup>11)</sup> Liebig, Agriculturchemie. — <sup>12)</sup> C. Gmelin, Kenngott's Uebersicht etc. S. 117. 1856. — <sup>13)</sup> Annal. des Mines [4] T. XX, p. 680. — <sup>14)</sup> Von Saskatchewan Plains, la Roche Percée, unterm 49° 7' der Breite und 115° westlicher Länge. Tertiär? Analysirt von Tooke im Laboratorium des Verfassers.



Bruch muschlig. Nr. 29<sup>1)</sup>. Erhalten von demselben; zerbröckelte beim Trocknen an der Luft; steinkohlenähnlich. —

Von G. P. Wall gesammelte und von C. Tookey analysirte Proben Braunkohle von der Insel Trinidad gaben durch Verbrennen im Sauerstoffstrom folgende Resultate:

	lufttrocken:			
	1.	2.	3.	4.
Hygroskopisches Wasser . . . . .	20,50	5,90	16,80	17,65
Kohlenstoff . . . . .	60,13	69,53	57,38	56,19
Wasserstoff . . . . .	4,14	5,36	3,74	4,14
Sauer- und Stickstoff . . . . .	10,77	15,22	17,50	17,39
Schwefel . . . . .	2,36	0,55	0,68	2,23
Asche . . . . .	2,10	3,44	3,90	2,40

bei 100 bis 110° C. getrocknet:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff . . . . .	75,63	73,11	71,58	68,23
Wasserstoff . . . . .	5,20	5,63	4,66	5,02
Sauer- und Stickstoff . . . . .	13,57	17,08	18,09	21,14
Schwefel . . . . .	2,96	0,57	0,84	2,70
Asche . . . . .	2,64	3,61	4,86	2,91

Nr. 1. Schwarz, Bruch matt, Pulver braun, nicht backend, gab 43,15 Kohlenrückstand. Nr. 2. Schwarz, glänzend wie gewöhnliche Steinkohle, zerreiblich, Bruch uneben, Pulver dunkelbraun. Wirft im Feuer Funken und backt unter petroleumartigem Geruch. Hinterlässt einen zusammenhängenden Koke, 54 Proc. des Gewichts und eine rothe Asche. Nr. 3. Schwarz, dicht, Bruch muschlig, Pulver braun; backt nicht; hinterlässt 51,8 losen Kohlenrückstand. Nr. 4. Schwarz, dicht, Bruch uneben, matt, Pulver braun, nicht backend, giebt 44,95 losen Kohlenrückstand. — Es zeichnen sich, den Analysen zufolge, die Kohlen von Trinidad durch einen Wassergehalt aus, welcher den der gewöhnlichen Steinkohlen weit übertrifft; nur Nr. 2 macht eine Ausnahme und scheint überhaupt nach physikalischen und chemischen Eigenschaften von den Steinkohlen nicht verschieden.

Braunkohlen von Auckland (Neuseeland) und Tasmania fand Tookey im Mittel aus zwei Analysen zusammengesetzt aus:

<sup>1)</sup> Analysirt von demselben, von dem 6 Fuss Flötz am rechten Ufer des Saskatchewan bei Fort Edmonton unter 53° 38' Breite und 113° 20' westlicher Länge. Untere Kreide?

	1.	2.
Hygroskopischem Wasser . . . . .	14,12	13,43
Kohlenstoff . . . . .	55,57	59,90
Wasserstoff . . . . .	4,13	4,66
Sauerstoff . . . . .	15,67	15,99
Stickstoff . . . . .	1,15	1,08
Schwefel . . . . .	0,36	0,30
Asche . . . . .	9,00	4,64
zusammen	100,00	100,00

Nr. 1. von Auckland, schwarz, matter Glanz, Bruch uneben, mehr oder weniger muschlig; deutliche Absonderungsflächen; mehr oder weniger durchscheinend (?) („more or less transparent“) mit Körnern und Klumpen von Harz durchsetzt. Nr. 2. Von Tasmania durch den Gouverneur Denison; bezüglich der äussern Beschaffenheit und des Harzgehalts der vorigen ähnlich; bei dieser Kohle lag ein faustgrosses Stück Harz, weniger bernsteinartig und durchsichtig als das Harz von Nr. 1. Benzol zieht einen Theil des Harzes aus mit Hinterlassung einer gummiartigen Masse in der unveränderten Form des Stücks.

**Braunkohlenasche.** Nachstehende Analyse von Kremers<sup>1)</sup> möge als Beispiel von der Zusammensetzung der Braunkohlenasche dienen

	Asche aus Braunkohle von Artern
Kali . . . . .	0,99
Natron . . . . .	1,72
Kalk . . . . .	20,56
Bittererde . . . . .	2,16
Thonerde . . . . .	29,50
Eisenoxyd . . . . .	32,78
Schwefelsäure . . . . .	9,17
Kieselerde . . . . .	3,12
	100,00

Daubrée fand in Braunkohle des tertiären Gebiets von Lobsan (Bas-Rhin) 0,002 bis 0,0008 ihres Gewichts Arsenik.

**Steinkohlen.** Als bituminöse Kohle bezeichnet man in der Regel diejenigen Kohlen der Kohlenflötze, welche unter gewöhnlichen Umständen mit russender Flamme brennen. Sie können als ein Mittelglied zwischen den Braunkohlen und dem Anthracit angesehen werden, welches ohne bestimmte Grenzen einzuhalten in beide übergeht. Es sind daher in der Classe der bituminösen Kohlen Varietäten inbegriffen, welche nach ihrer Natur und

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 67.

Zusammensetzung weit von einander abweichen. Die Bezeichnung „bituminös“ rührt davon her, dass diese Kohlen mit einer ähnlichen russenden Flamme brennen, wie das Bitumen, und hat häufig auf die falsche Vorstellung eines wirklichen Bitumengehaltes geführt. Weder Aether noch Benzol nehmen jedoch etwas von der Kohle auf, während Bitumen leicht darin löslich ist. Andere verstehen unter den bituminösen die flüchtigen Theile der Kohle, welche bei der Rothglühhitze weggehen; noch Andere endlich verstehen darunter die sogenannten organischen Elemente der Kohle, den Kohlenstoff abgerechnet.

Die Charaktere der bituminösen Kohle sind etwa die folgenden: Sie sind fest, spröde, undurchsichtig, von mattem Glanz bis fettglänzend; die Farbe in Masse schwarzbraun bis schwarz, der Strich ebenso; manche beschmutzen die Finger, andere nicht; Härte wechselnd; der Bruch eben, muschlig bis uneben; sind geneigt, in kubische oder rhombische Stücke zu brechen, zeigen jedoch keine krystallinische Beschaffenheit. Sie sind aus Kohlen-, Wasser-, Sauer-, Stickstoff und erdigen Substanzen zusammengesetzt; sie brennen mit mehr oder weniger russender Flamme und hinterlassen, in geschlossenen Gefässen erhitzt, einen festen Kohlenrückstand — Koke —, welcher die Aschenbestandtheile enthält.

Gewisse Kohlen, die sogenannten backenden Kohlen, haben die Eigenschaft, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, aufzuschwellen, teigig zu werden und in halbgeschmolzenem Zustand Gas in Blasen zu entwickeln, welches mit glänzender Flamme verbrennt. Werden solche Kohlen vor dem Erhitzen zerkleinert, so vereinigen sich die Theilchen wieder zu einer zusammenhängenden Masse, sie „backen“. Wenn man in der Hitze teigig gewordene Kohle aus dem Feuer nimmt, so behält sie auf kurze Zeit ihre teigige Beschaffenheit, wird aber nach dem Abkühlen wieder fest und spröde. Die Eigenschaft zu backen findet sich in allen Graden — vom unmerklichen Sintern bis zur fast vollständigen Schmelzung abgestuft. Die Erweichung der Kohlen in der Hitze, die nicht die Folge einer blossen Schmelzung wie bei Wachs z. B. ist, sondern jederzeit erst mit der Zersetzung der Kohle eintritt, hat man sich etwa in folgender Weise vorzustellen: Wenn man Holzkohle oder Anthracitpulver in einen Tiegel einstampft und erhitzt, so findet keine Zersetzung statt; mischt man aber das Pulver zuvor mit etwas Theer oder Pech, so erhält man eine fest zusammengebackene, klingende Masse. In der Hitze zersetzen sich nämlich der Theer oder das Pech bei Abschluss der Luft in flüchtige Producte und in einen nicht flüchtigen Rückstand von glänzender Kohle, welcher in jenem Versuch den Kitt bildet, der die Holzkohlen oder Anthracittheilchen verbindet. Bei der Steinkohle entstehen bei höheren Temperaturen wahrscheinlich ebenfalls theerartige Körper, welche sich nachher in flüchtige Theile und festen Kohlenrückstand zersetzen; von der Natur dieser Körper haben wir jedoch zur Zeit keine nähere Kenntniss.

Es hat einiges Interesse, die Eigenschaft der Kohle, zu backen, mit ihrer Elementarzusammensetzung zu vergleichen. Diese Frage wäre mit

einemal als erledigt zu betrachten, wenn sich für die backenden, wie für die nicht backenden Kohlen einerlei Elementarzusammensetzung herausstellte. Zwei Proben Kohlen, welche Herr Wood von Newcastle a. T. einsandte und von derartiger Beschaffenheit vermuthete, zeigten bei der Analyse im Laboratorium des Verfassers Abweichung in der Zusammensetzung und waren beide, wenn auch die eine in geringem Grade, backend. — Ein Blick auf die nachstehenden Columnen, worin Sauer- und Wasserstoff auf 100,0 Kohlenstoff berechnet sind:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Wasserstoff . . . .	4,75—4,45	5,49—5,85	5,91	6,34	6,12	6,04	5,99		
Sauer- und Stickstoff	5,28—7,36	10,86—14,52	18,07	21,15	21,13	22,55	23,42		
	nicht backend	backend				nicht backend			

zeigt (wenn man den Stickstoff, was ohne besonderen Irrthum geschehen kann, vernachlässigt) folgende Ueberschüsse von Wasserstoff über das zur Bindung des Sauerstoffs zu Wasser erforderliche Verhältniss:

4,09—4,53	4,13—4,04	3,65	3,70—3,47	3,22—3,06
-----------	-----------	------	-----------	-----------

Die Eigenschaft zu backen kann danach von diesem Ueberschuss nicht herrühren, weil er z. B. bei Nr. 1 und 4 ihres verschiedenen Verhaltens ungeachtet gleich ist. Berechnet man die Summe des Wasser- und Sauerstoffs, so erhält man folgende Zahlen:

10,03—11,81	16,35—20,37	23,98	27,49—27,35	28,59—29,41
-------------	-------------	-------	-------------	-------------

welche anzudeuten scheinen, dass ein Betrag des Sauerstoffs zwischen 7 und 18 Proc. in runder Zahl die Eigenschaft zu backen bedinge. Dem stehen jedoch die Resultate von Stein's <sup>1)</sup> Untersuchungen der sächsischen Kohle durchaus entgegen, wie aus nachfolgendem Auszug zu ersehen ist:

Nummer	Fundort	Specif. Gewicht	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche	Wassergehalt d. lufttrockn. Kohle	Zusammensetzung d. aschenfrei. Kohle				Verhalten in der Hitze	
										Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff		
1.	Oberhohndorf . .	1,265	82,42	4,50	11,61	0,43	1,21	0,74	4,75	83,28	4,55	11,73	0,44	17,70	Backend.
2.	Zwickau . . . . .	1,300	80,25	4,01	10,98	0,49	2,99	1,57	5,91	83,82	4,19	11,47	0,51	39,59	Kokes völlig verändert.
3.	" . . . . .	1,298	76,59	4,12	12,87	0,33	0,81	6,90	5,07	81,47	4,38	13,71	0,35	54,64	Backend.
4.	Niederwürschnitz	1,378	72,35	4,17	11,99	0,62	2,65	8,33	7,15	81,17	4,67	13,47	0,68	69,73	Kokes zerfallend.
5.	" . . . . .	1,311	80,49	4,10	10,62	0,20	1,10	3,64	9,11	84,36	4,30	11,13	0,21	62,40	Kokes schwach gefrittet.
6.	Planitz . . . . .	1,280	81,23	4,43	9,86	0,21	0,55	4,25	4,35	84,84	4,63	10,74	0,23	63,89	Backend.
7.	Niederwürschnitz	1,454	77,42	4,65	11,73	0,23	1,68	4,93	7,58	82,34	4,73	12,69	0,24	66,43	Sandig.
8.	Zwickau . . . . .	1,275	72,27	4,16	10,73	0,34	0,88	12,50	5,08	82,59	4,76	12,26	0,39	77,29	Backend.
9.	" . . . . .	1,291	75,26	4,08	16,07	0,20	1,71	3,07	6,30	78,71	4,27	16,81	0,21	77,44	Backend.
10.	Niederwürschnitz	1,331	78,03	4,35	16,05	0,13	0,13	3,31	8,48	78,74	4,51	16,62	0,13	69,81	Kokes zerfallend.

<sup>1)</sup> Chemische und chemisch technische Untersuchung der Steinkohlen Sachsens. W. Stein. 1857.

Es bleibt demnach vorbehaltlich weiterer experimenteller Forschung nur übrig, das Backen oder Nichtbacken in der unmittelbaren Zusammensetzung, d. i. in der Anordnung der Elemente zu suchen, um so mehr als die Backkohlen zwischen Holz und Anthracit in der Mitte liegen, welchen beiden die Eigenschaft zu backen abgeht.

Man will beobachtet haben, dass gewisse Kohlsorten nach der Förderung ziemlich rasch die Eigenschaft zu backen einbüßen. Eine solche Kohle, welche diese Aenderung schon zeigt, wenn sie zwei Tage der Luft ausgesetzt wird, soll nach verlässigen Angaben zu Penclawdd bei Swansea vorkommen. Auch Marsilly giebt an, dass eine stark backende Kohle, welche frisch einen vortrefflichen Koke gab, nur sehr unvollkommen verkockte, nachdem sie 6 Monate der Luft ausgesetzt gewesen. Oxydation durch die Luft oder Verflüchtigung der Bestandtheile der Kohle mag die Ursache sein. Marsilly verdankt man einige weitere interessante und wichtige Beobachtungen, welche geeignet sind, Licht auf das Backen der Kohle zu werfen. Danach werden alle backenden Kohlen aus Gruben, in welchen schlagende Wetter vorkommen, einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt, zu Sandkohlen, d. h. als Pulver erhitzt geben sie dann keinen zusammenhängenden Koke mehr. Dem Verfasser gelang es, die Richtigkeit dieser Beobachtung an der stark backenden Kohle von Newcastle zu bestätigen. Als man das Pulver dieser Kohle im Luftbad auf 300° bis 304° C. erhitzte, so war nach  $\frac{1}{4}$  Stunde keine bemerkliche Veränderung eingetreten; aber 1 oder 2 Stunden erhitzt, verlor sie die Eigenschaft aufzuschwellen und gab nur noch einen schwach gefritteten Koke. Marsilly ist geneigt, diese Erscheinung der Verflüchtigung eines Theils der Kohlensubstanz zuzuschreiben. Er fand nämlich in dieser Beziehung Folgendes:

1. Der Gewichtsverlust, welchen die Kohle im Vacuum erleidet, ist stets geringer, als bei der Temperatur von 100° C. Bei 50° C. beginnt die Entwicklung von Gas aus der Kohle, wird aber erst bei 100° C. erheblich und erreicht bei 330° C. einen Grad, den man gewöhnlich als beginnende Zersetzung zu bezeichnen pflegt. Der Betrag des entwickelten Gases schwankt zwischen 1 und 2 Litres vom Kilogramm Kohle. Ausserdem entweichen aber noch 10 bis 15 Grm. einer nach Benzin riechenden Flüssigkeit. Der Gesamtverlust der Kohle bei 300° C. ist auf 1 bis 2 Proc. anzuschlagen.

2. Kohlen aus Gruben mit schlagenden Wettern entwickeln merkwürdiger Weise fast ausschliesslich Kohlenwasserstoffgas; andere Kohlen dagegen Kohlensäure (nebst Stickstoff) gänzlich frei von Kohlenwasserstoffgas.

3. Auch unter dem fünffachen Atmosphärendruck entwickelt die Kohle noch Kohlenwasserstoff, 6 Monate der Luft ausgesetzt, verliert sie selbst ihre Eigenschaft, Gas bei 300° C. zu entwickeln. Ob, wie

Marsilly<sup>1)</sup> will, die Zersetzung der Kohle beim Liegen an der Luft und bei 300° C. dieselbe ist, müssen weitere Analysen entscheiden.

In einigen Fällen hängt es bei einer und derselben Kohle von der Art der Erhitzung ab, ob sie mehr oder weniger backt. Die Kohlen von Südstaffordshire z. B. (Tabelle S. 119 Nr. 27 bis 30) sind unter den gewöhnlichen Verhältnissen fast nicht backend, so dass ihr Pulver einen schwach gefritteten, zerreiblichen Koke giebt. Rasch einer hohen Temperatur, etwa der hellen Rothglühhitze in geschlossenen Gefässen ausgesetzt, liefern sie einen festen guten Koke. Der ungeheure Abgang an Grubenklein bei jenen Kohlen in Südstaffordshire, der an den Hetton- und Blackboy-Gruben allein nach Wood 160000 Tonnen engl. jährlich beträgt, könnte bei geeigneter Benutzung dieser Thatsache leicht zu gute gemacht werden.

Der Wassergehalt ist nicht ohne Einfluss auf die backende Eigenschaft der Kohle, ebenso die Asche. Es begreift sich, dass sie mit zunehmender Asche abnehmen muss; allein Stein<sup>2)</sup> fand eine Kohle mit über 21 Proc. Asche noch gut backend.

In der Anwendung der Steinkohle als Brennstoff, vorzugsweise bei metallurgischen Processen, ist die Eigenschaft zu backen von grösster Wichtigkeit. Stark erweichende Kohle kann möglicherweise im Feuer zu einer so compacten Masse zusammenbacken, dass sie sich nicht mehr aufbrechen lässt, und das Feuer erlischt, wenn sie nicht aufgebrochen wird. In den Kupferöfen zu Swansea bedient man sich deshalb eines Gemisches von backender und von Sandkohle, um den Zug durch das Feuer offen zu halten. Mitunter finden sich Kohlen in so hohem Grad backend, dass sie fest an den Roststäben anhängen und nicht einmal unter Dampfkesseln gebraucht werden können.

Sandkohlen nennt man diejenigen Steinkohlen, die im Gegensatz zu den Backkohlen im Feuer nicht einmal zusammensintern, also dem Zug einen völlig freien Durchgang lassen.

Cannelkohle (corrupt. vom engl. Candle, Licht) nennt man eine Art leichtentzündliche, mit besonders heller Flamme brennende Kohle, welche angezündet einige Zeit in freier Luf fortbrennt. Sie ist dunkelbraun bis schwarz, von unebenem bis flachmuschligem Bruch; einige Sorten zeichnen sich durch Zähigkeit aus, andere sind nicht fester wie gewöhnliche Steinkohle; jene nehmen eine gute Politur an und werden zu Zierrathen verarbeitet. Gagat ist eine Art Cannelkohle, ebenso „Parrot coal“ (Papageikohle) eine in der Nähe von Edinburg vorkommende Cannelkohle, welche mit knisterndem Geräusch verbrennt; die „Horncoal“ (Hornkohle) von Südwaes entwickelt beim Brennen einen dem Horn ähnlichen Geruch. Die Cannelkohlen sind besonders für die Gasbereitung von Werth.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXXVI, p. 882. 1858.

<sup>2)</sup> Im cit. Werk S. 93; vergl. Nr. 5 u. 6 der Tabelle.

**Faserkohle.** In manchen Kohlen beobachtet man dünne Lagen einer schwarzen, fasrigen, weichen Masse, welche die Finger beschmutzt und viel Aehnlichkeit mit gepulverter Holzkohle besitzt. Die Cannelkohle enthält weniger davon als andere bituminöse Kohlen. Unter dem Mikroskop zeigt die Faserkohle Pflanzenstruktur <sup>1)</sup>. Ausser der fasrigen kommt auch eine mehr körnige oder pulvrige Art dieser Substanz vor, welche nach Rowney's Untersuchungen bald als ein leichtes Mehl, bald mehr als eine den Cinders ähnliche, aber leicht zerreibliche Schicht erscheint. Beide Arten weichen nach demselben Beobachter stark in der Zusammensetzung von der Kohle ab, in der sie sich finden. Die Kohlen der eigentlichen Kohlenformation führen beide, die der Oolit- und Tertiärformation nur die fasrige Abart.

Zusammensetzung der Faserkohle.

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
1.	Faserig . . . . .	82,97	3,34	6,84	0,75	6,08
2.	Körnig . . . . .	72,74	2,34	5,83		19,08
3.	Faserig . . . . .	73,42	2,94	8,25		15,39
4.	„ . . . . .	74,71	2,74	7,67		14,86
5.	„ . . . . .	81,17	3,84	14,98		

Nr. 1. Aus gewöhnlicher Kohle des täglichen Gebrauchs des Glasgower Kohlenreviers. Nr. 2. Aus den Stonelaws-Kohlen. Nr. 3. Von Airshire-Kohle. Nr. 4. Von der Elgin-Splintkohle in Fifeshire. Nr. 5 <sup>2)</sup>. Von dem Fünffuss-Flötz daselbst. Die Zusammensetzung der Kohle, worin Nr. 3, 4 und 5 vorkommt, ist die der Tabelle Nr. 37 bis 39, S. 119.

**Anthracit.** Die letzte Stufe in der Umwandlung der vegetabilischen Substanz in Kohle ist der Anthracit; er enthält in der Regel über 90 Proc. Kohlenstoff und besitzt folgende Unterscheidungsmerkmale: er ist sehr compact, tiefschwarz, von starkem, oft metallartigem Glanz; spröde, von muschligem oder doch unebenem Bruch; beschmutzt die Finger nicht, brennt mit schwachleuchtender, aber rauchloser Flamme und ist unter allen Brennstoffen am meisten schwer brennbar, erweicht im Feuer niemals, decrepitiert häufig darin.

**Zusammensetzung der auf den Kupferhütten in Swansea gebräuchlichen Kohlen.** Die Bedeutung der Aschenschlacken für die Oefen dieser Hütten, ohne welche das Kohlenklein durch den Rost

<sup>1)</sup> Benett, Trans. Royal Soc. Edinb. Vol. II, p. 186. 1854. — <sup>2)</sup> Edinburgh New Phil. Journ. Vol. II, p. 141. 1855.

fallen würde, ist schon oben S. 101 hervorgehoben worden. Der damit verbundene Vortheil setzt zwar voraus, dass die Asche der Kohlen bakt und zusammensintert, aber auch dass sie nicht wie Glas vollständig fließt. Mr. Morgan, Director der Haford-Kupferhütte, hatte die Güte, dem Verfasser Proben solcher Kohlen zur Untersuchung zu senden. Man verwendet auf jener Hütte drei Arten Kohle: 1 Backkohle von Mynydd-Newydd (Nr. 1), und 2 Sandkohle von Tyrcenol (Nr. 2) resp. Pentrefelin (Nr. 3), jede zu gleichen Theilen. Die Aschen dieser Kohlen fand man von nahe gleichem Schmelzpunkt und Dick darin im Laboratorium des Verfassers:

	1.	2.	3.
Kieselerde . . . . .	35,05	35,04	36,15
Thonerde . . . . .	26,00	28,01	28,12
Eisenoxyd . . . . .	19,56	19,06	26,26
Kalk . . . . .	5,80	4,53	2,28
Magnesia . . . . .	1,95	2,14	1,68
Kali . . . . .	2,55	2,95	1,36
Natron . . . . .	0,65	0,95	0,64
Schwefelsäure . . . . .	8,45	7,14	3,17
	100,01	99,82	99,66

Sämmtliche Aschen waren röthlich, besonders von Nr. 3.

Die Bestimmung des Schwefels geschah im Goldtiegel mittelst Salpeter und Kochsalz und die der in den Kohlen präexistirenden Schwefelsäure durch Digestion der zerriebenen Substanz in Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit einem Barytsalz wie gewöhnlich. Der grösste Theil der Schwefelsäure in der Asche rührt von Oxydation bei Gegenwart von strengen Basen während der Einäscherung her. Berechnet man den Schwefel nach Abzug der präexistirenden Schwefelsäure, so erhält man folgendes Ergebniss der Analyse der drei Kohlen:

Kohlenstoff . . . . .	73,87	76,81	78,49
Wasserstoff . . . . .	3,73	3,42	3,73
Sauerstoff und Stickstoff . . . . .	8,02	5,65	4,15
Kieselerde . . . . .	5,05	4,68	4,24
Thonerde . . . . .	3,75	3,74	3,29
Eisenoxyd . . . . .	0,88	0,10	—
Kalk . . . . .	0,83	0,60	0,27
Bitterde . . . . .	0,28	0,28	0,19
Kali . . . . .	0,36	0,39	0,16
Natron . . . . .	0,09	0,12	0,07
Schwefelsäure . . . . .	0,23	0,54	0,69
Eisenkies } Eisen . . . . .	1,36	1,71	2,16
} Schwefel . . . . .	1,55	1,96	2,56
	100,00	100,00	100,00



Aschengehalt, erster Versuch	13,39	14,35	11,76
„ zweiter „	13,34	14,32	11,71
Mittel . . .	13,37	14,34	11,73

Das Eisen ist in der Analyse als Oxyd berechnet, aber ein Theil befand sich wahrscheinlich als Oxydul im thonigen Bestandtheil der Kohlen. — Vermuthlich von derselben Hütte hat L. e Play<sup>1)</sup> eine backende Steinkohlenasche untersucht und gefunden:

Kieselerde . . . . .	52,0			
Eisenoxyd . . . . .	5,2			
Eisenoxydul . . . . .	22,0	Eisenoxydsilicat . .	11,0	wahr- schein- liche Consti- tution
Thonerde . . . . .	14,2	Eisenoxydulsilicat . .	40,4	
Kalk . . . . .	2,4	Kieselsaure Erden . .	45,1	
Bittererde . . . . .	0,7	Schwefeleisen, FeS . .	2,3	
Schwefel . . . . .	1,3	Kohlenstoff . . . . .	1,2	
Eisen . . . . .	1,0			
Kohlenstoff . . . . .	1,2			
	100,0			

Das Ergebniss weicht einigermaassen von dem von Dick erhaltenen und u. a. darin ab, dass die Alkalien fehlen, welche indessen in Wirklichkeit sicher vorhanden waren. Die Existenz von kieselsaurem Eisenoxyd in obiger Aschenschlake ist jedenfalls zweifelhaft.

**Zusammensetzung der bituminösen Kohle.** Die folgenden Tabellen geben die Zusammensetzung der Steinkohlen nach in- und ausländischen Autoren und finden ihre Ergänzung bei dem was später gelegentlich des Eisenschmelzprocesses anzuführen ist.

<sup>1)</sup> Description des Procédés Métallurgique employés dans le Pays de Galles pour la fabrication de cuivre, p. 122. Paris 1848.

## Britische Backkohlen.

Nr.	Fundort	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Aschengehalt in Proc.	Aschenfrei			
								Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
1.	Northumberland	78,65	4,65	14,21	—	0,55	2,49	80,54	4,76	14,70	—
2.		82,42	4,82	11,97	—	0,86	0,79	83,73	4,90	11,87	—
3.		81,41	5,83	7,90	2,05	0,74	2,07	83,26	5,65	8,22	2,87
4.		78,69	6,00	10,07	2,37	1,51	1,36	81,01	6,17	10,88	2,44
5.	Nottinghamshire	77,40	4,96	7,77	1,55	0,92	3,90	84,43	5,41	8,47	1,69
6.	Blaina, Süd-Wales	82,56	5,36	8,22	1,65	0,75	1,46	84,42	5,48	8,40	1,70
7.		83,44	5,71	5,93	1,66	0,81	2,45	86,25	5,90	6,13	1,72
8.		83,00	6,18	4,58	1,49	0,75	4,00	87,14	6,49	4,81	1,56

Specif. Gewicht von Nr. 3 = 1,276, von Nr. 4 = 1,259 Proc.

Wassergehalt von Nr. 3 = 1,35, von Nr. 5 = 3,50 Proc.

Kokeausbeute von Nr. 3 = 66,7, von Nr. 5 = 63,18 Proc.

Bei Nr. 1 und 2 ist der Stickstoff im Sauerstoff mitbegriffen.

Nr. 1<sup>1)</sup>. Sog. Seaton Dampfkessel-Kohle. Erhalten von Mr. Nicholas Wood, aus demselben Flötz wie die Hartley-Kohlen. Das Pulver bläht sich in der Hitze, aber schwach, und bildet einen Koke. Beim Brennen nicht an den Roststangen anhängend wie Nr. 2. Die Durchschnittsprobe war von einem grossen Kohlenstück genommen. Der Sauerstoff ist durch Abzug der Summe des Kohlen-, Wasser-, Stickstoffs und der Asche von 100 erhalten. Die 2,49 Proc. Asche gaben 0,49 Schwefelsäure (= 0,19 Schwefel) und 0,39 Eisenoxyd (= 0,273 Eisen), eine Quantität, welche 0,31 Schwefel zu Schwefeleisen verlangt; der Ueberschuss an Schwefel ist daher 0,24.

Nr. 2<sup>2)</sup>. Peareth Gaskohle von Mr. Wood. Ihrer Qualität nach für die Gasbereitung und der Pelow Main-, Felling-, Peltree- und anderen Kohlen vom Tyne gleich. Das Pulver dieser Kohle bläht sich in der Rothglüh-hitze und hinterlässt einen zusammengebackenen Koke. Von 0,74 Asche erhielt man 0,06 Schwefelsäure. Die Asche war röthlichgrau, aber lichter als von Nr. 1. Selbst wenn die Asche aus reinem Eisenoxyd bestanden hätte, so würde ihr Eisengehalt nicht hinreichen, um mit dem vorhandenen Schwefel Doppelschwefeleisen zu bilden. Weder Nr. 1 noch Nr. 2 enthielten nachweisbar kohlen-saure Salze. Mr. Wood bemerkt, es ist auffallend, dass diese beiden Kohlen demselben Flötz angehören; die Kohle zur Dampferzeugung nördlich, die Gaskohle südlich von Newcastle; der Wechsel findet ungefähr in der Stromrichtung des Flusses statt innerhalb einer Zone von 3 Meilen an der Nordseite.

<sup>1)</sup> Analysirt von Dick im Laboratorium des Verfassers. — <sup>2)</sup> Analysirt von Dick.

Nr. 3<sup>1)</sup>. Flötz unbekannt, giebt zusammengebackenen Koke und bläht sich beträchtlich. Eisenkies sichtbar.

Nr. 4<sup>2)</sup>. Bruch muschlig, viel Eisenkies eingesprengt, besonders für Dampfkessel geeignet und dafür in Massen versendet. Von dem „Low-Main“-Flötz in Buddles.

Nr. 5<sup>3)</sup>. Von Shireoak-Grube im Besitze des Herzogs von Newcastle. Asche voluminös und etwas violett.

Nr. 6<sup>4)</sup>. Ell-vein-Kohle.

Nr. 7<sup>4)</sup>. Three-quatre-vein.

Nr. 8<sup>4)</sup>. Big-vein. Mr. Adams von den Ebbw-Vale-Eisenwerken, welche in einem Thale parallel zu dem der Blaina-Eisenwerke gelegen, theilte dem Verfasser mit, dass die Kohlen von Ell-vein und Big-vein für Dampfkessel, die von Three-quatre-vein für den Ofenbetrieb dienen.

## Nichtbritische Backkohle.

Nr.	Fundort	Specif. Gew.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	Koke- ausbeute	Aschenfrei		
								Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauer- stoff
9.	Epinac . . . . .	1,353	81,12	5,10	11,25	2,53	63,6	83,22	5,23	11,55
10.	Alais, Dep. du Gard	1,322	89,27	4,85	4,47	1,41	78,0	90,55	4,92	4,55
11.	Rive de Gier . .	1,298	87,45	5,14	3,93	1,78	68,0	89,04	5,23	5,73
12.	„	1,288	82,04	5,27	9,12	3,57	72,0	85,08	5,46	9,46
13.	Céral, Département de l'Aveyron . .	1,294	75,38	4,74	9,02	10,86	58,4	84,56	5,32	10,12
14.	St. Girons . . . .	1,316	72,94	5,45	17,53	4,08	44,8	76,05	5,69	18,26
15.	Mons . . . . .	—	85,10	5,49	7,25	2,16	72,90	86,98	5,61	7,41
16.	„ . . . . .	—	80,55	5,53	9,52	4,40	69,15	84,26	5,78	9,96
17.	„ . . . . .	—	86,38	4,48	6,09	3,05	80,58	89,10	4,62	6,28
18.	Charleroi . . . .	—	86,47	4,68	5,30	3,55	84,43	89,65	4,85	5,50
19.	Valenciennes . . .	—	84,84	5,53	6,83	2,80	67,75	87,28	5,69	7,03
20.	Pas de Calais . . .	—	86,78	4,93	5,84	2,40	77,05	88,91	5,10	5,99
21.	Ungarn . . . . .	1,295	—	—	—	0,89	78,85	88,72	4,66	6,61
22.	„ . . . . .	1,300	—	—	—	2,85	83,14	88,85	4,23	6,92
23.	„ . . . . .	1,313	—	—	—	5,82	82,82	88,30	4,80	6,90
24.	„ . . . . .	1,378	—	—	—	11,41	77,81	83,76	4,97	11,26
25.	„ . . . . .	1,350	—	—	—	10,33	81,55	89,69	5,03	5,27
26.	Neuseeland . . . .	—	79,00	5,35	7,71	3,50	64,32	84,90	5,75	8,29

Stickstoff in Nr. 11 = 1,7; in Nr. 26 = 0,89.

Schwefel in Nr. 21 = 0,86; Nr. 22 = 0,99; Nr. 23 = 2,83; Nr. 24 = 5,53;

Nr. 25 = 0,90; Nr. 26 = 2,50.

<sup>1)</sup> Vaux am citirten Orte. — <sup>2)</sup> Taylor. Edinb. New philos. Journ. Vol. I. p. 142. — <sup>3)</sup> Analyse von Tockey im Laboratorium des Verfassers. — <sup>4)</sup> Nr. 6 bis 8 ebenso von Dr. Noad.

Wasser in Nr. 21 = 1,20; Nr. 22 = 1,14; Nr. 23 = 1,04; Nr. 24 = 1,57;  
 Nr. 25 = 1,08; Nr. 26 = 1,05.  
 Stickstoff in Nr. 26 = 0,96.

Nr. 9<sup>1)</sup>. Pulver braun; zerfällt wegen Eisenkiesgehalt beim Liegen an der Luft. Bläht sich nicht auf in der Hitze. Bildet einen gesinterten, halbm metallisch glänzenden Koke.

Nr. 10<sup>2)</sup>. Schwarzbraunes Pulver. Koke halbm metallisch glänzend, schwach gebläht, kaum mehr als gesintert. Gehört unter die schwerbrennbaren, aber für grosse Hitze geeigneten Koke; vortrefflich für Hohöfen.

Nr. 11<sup>3)</sup>. Pulver braun, giebt starkgeblähten Koke. Grubenklein, sehr zum Verkoaken gesucht.

12<sup>4)</sup>. Pulver schwarz, Koke aufgebläht.

Nr. 13<sup>5)</sup>. Pulver schwarz, Koke gefrittet, halb metallisch glänzend, die Kohlenstückchen gut zusammengebacken. Im unteren Oolithe.

Nr. 14<sup>6)</sup>. Pulver braun; sehr hart, Bruch muschlig, schöner Gagat, zu Zierrathen benutzt, Koke halb metallisch, starkglänzend. Kohlenstückchen runden sich ab und kleben stark zusammen. In den oberen Schichten der Secundärformation (Terrain crétacée.)

Nr. 15 bis 20<sup>7)</sup>. Gutgebildeter Koke; bei Nr. 10 aufgeblasen.

Nr. 21<sup>8)</sup>. Pechschwarz, fett, hier und da glasglänzend, Bruch uneben, backend; Grube Resicza Krassóer Comitát.

Nr. 22. Pechschwarz, in der Richtung der Lager fettglänzend, im Querbruch stärker glänzend; leicht zu pulvern; an der Luft nicht zerfallend; stark backend; von Fünfkirchen Baranyer Comitát.

Nr. 23. Rein pechschwarz, Glasglanz, schwer zu pulvern, aber an der Luft zerfallend, stark backend; Ursprung wie Nr. 14.

Nr. 24. Rein pechschwarz; Fettglanz; leicht zwischen den Fingern zu Mehl zereiblich; an der Luft zu Staub zerfallend; stark backend; von Szabolcs, Baranyer Comitát.

Nr. 25. Pechschwarz; dicht; schwer zu pulvern; selbst Jahre lang an der Luft beständig.

Nr. 26<sup>9)</sup>. Von der Westküste der mittleren Insel; Asche auffallend weiss; Schwefelgehalt der Koke 2,35 Proc. Kochende Salzsäure entzog dem Pulver der Kohle keine Schwefelsäure; auch beweist die weisse Farbe Abwesenheit des Eisens. Der Schwefel scheint daher in der Kohle wie im Fibrin und Eiweiss enthalten zu sein. Nach Ansicht der Geologen gehört diese Kohle den Schichten der Miocenen-Abtheilung an, obwohl sie sich von der gewöhnlichen Kohle nicht unterscheidet.

<sup>1)</sup> Regnault, Annal. des Mines. [3] T. XII, p. 189. — <sup>2)</sup> Ebendas. p. 185. — <sup>3)</sup> Ebendas. p. 196. — <sup>4)</sup> Ebendas. p. 200. — <sup>5)</sup> Ebendas. p. 214. — <sup>6)</sup> Ebendas. p. 216. — <sup>7)</sup> Marsilly, Compt. rend. T. XLVI, p. 891. — <sup>8)</sup> Nr. 21 bis 26. Nendtvich am citirten Orte S. 15 bis 22. — <sup>9)</sup> Analysirt von Tookey im Laboratorium des Verfassers.

## Britische Sandkohlen.

Nummer	Fundort	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche	Aschenfrei			
								Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
27.	Süd-Staffordshire . . . .	76,12	4,83	16,72	—	1,00	2,33	78,46	4,96	16,58	—
28.	"	77,01	4,71	16,72	—	0,74	1,56	78,53	4,80	16,66	—
29.	"	76,40	4,62	17,43	—	0,55	1,55	77,68	4,69	17,62	—
30.	"	72,13	4,32	17,11	—	0,54	6,44	77,32	4,67	17,39	—
31.	Wolverhampton . . . . .	78,57	5,29	12,88	1,84	0,39	1,03	79,38	5,34	13,02	—
32.	St. Helen's Lancashire . .	75,81	5,22	11,98	1,93	0,90	5,17	79,93	5,50	11,58	—
33.	Dowlais, Süd-Wales . . .	89,38	4,43	3,25	1,24	0,55	1,20	90,93	4,51	3,30	1,26
34.	"	83,13	4,51	2,94	1,41	1,01	2,00	90,86	4,65	3,03	1,46
35.	"	87,62	4,34	2,52	1,13	1,07	5,82	91,64	4,54	2,64	1,18
36.	"	82,60	4,28	3,44	1,28	1,22	7,18	90,18	4,67	3,76	1,39
37.	Schottland . . . . .	76,08	5,31	18,33	2,09	1,23	1,96	78,59	5,49	13,77	2,15
38.	"	80,63	5,16	10,61	1,33	0,84	1,43	82,50	5,28	10,86	1,36
39.	"	80,93	5,21	10,91	1,57	0,63	6,75	82,06	5,29	11,06	1,59

Specif. Gewicht: Nr. 31 = 1,278. Nr. 32 = 1,279.

Wassergehalt: Nr. 31 = 11,29. Nr. 32 = 3,23. Nr. 33 = 0,79. Nr. 34 = 0,65.

Nr. 35 = 0,68. Nr. 36 = 0,78.

Kokeausbeute von: Nr. 31 57,2 Proc., von Nr. 32 65,5 Proc.

\* Einschliesslich Schwefel. † Corrigirt, siehe den Text.

Nr. 27—30<sup>1)</sup>. Von sog. Ten-Yard-Flötz bei West-Bromwich, welches aus 10 oder mehr Abtheilungen mit besonderen Namen besteht. So Nr. 27 Rooves, Nr. 28 Top-Slipper, Nr. 29 White coal, Nr. 30 Brasils. Nr. 30 enthält viel Aschenbestandtheile und ist für Flammenöfen in Birmingham gesucht. Der Strich von allen dreien ist schwarzbraun, die Farbe der Asche bei Nr. 27 röthlichgrau, bei Nr. 28 gelbroth, bei Nr. 29 gelbroth, bei Nr. 30 röthlichgrau. Die Proben für die Analyse bei etwas über 100° C. getrocknet; Verbrennung in Sauerstoff. In jeder Probe ist der gesammte Schwefelgehalt und der Gehalt an Schwefelsäure in der Asche bestimmt. Nr. 27 enthält nur eine Spur von Schwefelsäure.

Nr.	Schwefelsäure in 100 Thln. Kohlenasche	Eisen in 100 Thln. Kohle	Schwefel erforderlich, um mit dem Eisen $\text{FeS}_2$ zu bilden	Gesammt-Schwefelgehalt in 100 Gewichtsth. Kohle	Differenz des Schwefels	Der ganze Eisengehalt als $\text{FeS}_2$ berechnet <sup>2)</sup>
27.	0,24	0,32	0,37	1,00	+ 0,63	0,69
28.	0,31	0,12	0,14	0,74	+ 0,60	0,2
29.	0,33	0,03	0,034	0,55	+ 0,52	0,064
30.	1,31	0,94	1,08	0,54	— 0,54	1,01

Bei der Berechnung der in der Tabelle aufgeführten Analysen sind folgende Correctionen erforderlich gewesen: Abzug des Sauerstoffs der Schwe-

<sup>1)</sup> Analysirt von Dick im Laboratorium des Verfassers.<sup>2)</sup> Ausser bei Nr. 30, wo Eisen im Ueberschuss.

felsäure in der Asche, weil von Oxydation des Schwefels herrührend; ferner Abzug des Sauerstoffs des Eisenoxys der Asche, bei Nr. 4 wo kein Ueberschuss an Schwefel vorhanden ist, nur für die vom Eisen zur Bildung von Doppelschwefeleisen erforderlichen Menge Schwefel; bei Nr. 30 ist der Asche 2,64 Proc. Kohlensäure hinzugefügt worden, welche in der Kohle als kohlen-saures Salz präexistirt. In dieser Kohle beträgt daher die Asche nach Vornahme der Correctionen 7,67 Proc., welche aus 1,01 Doppelschwefeleisen, 2,64 Kohlensäure und 4,02 sonstigen unverbrennlichen Bestandtheilen zusammengesetzt sind. Die Analysen dieser vier Kohlen gestalten sich nach den Correctionen so:

Nr.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauer- und Stickstoff	Schwefel	Schwefeleisen doppelt	Rest
27.	76,12	4,83	16,10	0,63	0,69	1,63
28.	77,01	4,71	16,35	0,60	0,25	1,08
29.	76,40	4,62	17,23	0,52	0,064	1,17
30.	72,13	4,32	16,88	—	1,01	6,66

Man kann, ohne Südstaffordshire zu nahe zu treten, behaupten, dass die ausgezeichneten Lager dieser Kohle sehr <sup>1)</sup> misshandelt wurden. Unredlichkeit, Unwissenheit und Sorglosigkeit der Unternehmer wie Aufseher haben den Nationalreichthum um Massen von Kohlen gebracht, Zustände welche leider noch immer nicht ganz abgestellt sind.

Nr. 31 <sup>2)</sup>). Vom Ten-Yard-Flötz. Koke sehr glänzend. Bläht sich blumenkohlartig auf, ohne die Form des Tiegels anzunehmen. Für die gewöhnliche Verkokung, d. h. bei Luftzutritt, kann diese Kohle jedoch nicht zu den backenden gezählt werden, insofern das Grubenklein für sich nicht zu Koke brauchbar ist.

Nr. 32 <sup>3)</sup>). Rushey-Park-Flötz; etwas backend. Glanz des Kokes halbm metallisch.

Nr. 33 <sup>4)</sup>). Upper-four-feet-Kohle; Flötz 2 Fuss 9 Zoll mächtig, beste Qualität von Dowlais.

Nr. 34. Ras Las; Kohleneisenstein („brass“) und Eisenkies sichtbar eingesprenkt.

Nr. 35. Bargoed-big-Kohle; Flötz 7—8 Fuss mächtig, wohlfeilst.

Nr. 36. Tomo-Yard-Kohle; schlecht für Hochöfen.

Die Kohlen von Nr. 31 an sind in den Eisenwerken von Dowlais verwendet.

Nr. 37 <sup>5)</sup>). Airshire. Nr. 38. Splint-Kohle, Elgin-Gruben in Fifeshire.

Nr. 39. desgleichen, 5 Fuss Flötz.

<sup>1)</sup> „Most barbarously“ Percy. — <sup>2)</sup> Vaux, Journ. Chem. Soc. T. I, p. 328. —

<sup>3)</sup> Derselbe ebendasselbst p. 321. — <sup>4)</sup> Nr. 33 bis 36 analysirt von E. Riley. —

<sup>5)</sup> Nr. 37 bis 40 Rowney; Edinburg. New philos. Journ. Vol. II, p. 141. 1855.

## Französische, ungarische etc. Sandkohlen.

Nr.		Specif. Gew.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	Kokeausbeute	Aschenfrei		
								Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
40.	Blanzy . . . . .	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	57,0	78,26	5,35	16,39
41.	Commentry . . . . .	1,319	82,72	5,29	11,75	0,24	63,4	82,92	5,30	11,78
42.	Noroy (Vogesen) . .	1,410	64,28	4,35	13,17	19,20	60,3	78,32	5,38	16,30
43.	Mons . . . . .	—	82,91	5,22	10,13	1,74	66,96	84,38	5,31	10,31
44.	„ . . . . .	—	82,95	5,42	10,93	0,70	63,58	83,53	5,46	11,01
45.	Valenciennes . . . .	—	90,54	3,66	2,70	3,10	93,17	93,44	3,78	2,78
46.	Pas de Calais . . . .	—	82,68	4,18	4,54	8,60	87,62	90,46	4,57	4,97
47.	Charleroi . . . . .	—	90,89	3,65	3,98	1,48	91,86	92,26	3,70	4,05
48.	„ . . . . .	—	88,69	4,25	5,26	1,80	85,57	90,32	4,32	5,36
49.	Ungarn	1,423	—	—	—	10,53	76,33	82,54	4,35	13,10
50.	„ } Krassoer	1,366	—	—	—	1,55	70,60	78,37	3,92	17,70
51.	„ } Comitatz	1,317	—	—	—	1,60	73,11	85,29	5,05	9,65
52.	„	1,319	—	—	—	2,26	69,98	81,57	4,41	14,01
53.	Umgegend v Aachen	1,343	91,54	4,18	2,12	2,25	89,40	93,56	4,28	2,16

Nr. 49 = 0,58	Schwefel-Proc.	Nr. 49 = 3,06	Wasser-Proc.
„ 50 = 0,74		„ 50 = 7,30	
„ 51 = 0,20		„ 51 = 2,66	
„ 52 = 0,87		„ 52 = 3,21	

Nr. 40<sup>1)</sup>. Bruchstücke kleben in der Hitze etwas aneinander, aber sehr lose und behalten ihre Form bis auf einige Abrundung der Kante. Brennt mit einer guten aber bald erlöschenden Flamme. Zu Koke ungeeignet aber gut unter Dampfkessel. (Houille sèche à longue flamme.)

Nr. 41<sup>2)</sup>. Pulver schwarzbraun. Koke halbmetallisch stark glänzend, weissgrau, nur gefrittet. Nach Regnault eine wahre Kannelkohle.

Nr. 42<sup>3)</sup>. Pulver braun. viel eingesprengter Eisenkies. Im unteren Jura.

Nr. 43<sup>4)</sup> u. 44. Koke gefrittet. Nr. 45. Koke nicht geformt.

Nr. 46. Koke pulverig. Nr. 47. Ebenso. Nr. 48. Koke undeutlich geformt.

Nr. 49<sup>5)</sup>. Pechschwarz, Fettglanz, Sandkohle.

Nr. 50. Grauschwarz, Glanz matt, etwas fettartig, Sandkohle.

Nr. 51. Schwarz, Fettglanz; Koke gefrittet (Sinterkohle).

Nr. 52. Schwarz, wenig glänzend, schwer zerreiblich, luftbeständig. Sinterkohle.

<sup>1)</sup> Regnault, Annal. des Mines [3] T. XII, p. 190. — <sup>2)</sup> Derselbe. daselbst p. 193. — <sup>3)</sup> Derselbe, daselbst p. 210. — <sup>4)</sup> Nr. 43 bis 48, Marsilly. Compt. rend. 1858. Vol. XLVI, p. 891. — <sup>5)</sup> Nendtvich am citirten Orte S. 15.

Nr. 53<sup>1)</sup>. Rein schwarz als Pulver; hat den Glasglanz der Anthracite bei der blättrigen Structur der gewöhnlichen Kohle; ändert sich in der Hitze wenig. Von Rolduc; nach Regnault ein Mittelglied zwischen den bituminösen Kohlen und Anthraciten.

## K a n n e l k o h l e n.

Nr.	Ursprung	Specif. Gew.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche	Aschenfrei		
									Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
54.	Wigan . . . .	1,317	84,07	5,71	7,82	—	—	2,40	85,81	5,85	8,34
55.	„ . . . .	1,276	80,07	5,53	8,10	2,12	1,50	2,70	82,29	5,68	8,31
56.	Tyneside . . .	1,319	78,06	5,80	3,12	1,85	2,22	8,94	87,86	6,53	2,58

Nr. 54 = 0,91 Wasser. Nr. 55: Kokeausbeute = 59,0 Proc.

Nr. 56 = 2,09 Stickstoff.

Nr. 54<sup>2)</sup>. Schwarzbraun, ohne Glanz, Pulver schwarzbraun, Koke silbergrau, sehr glänzend; nur gefrittet; Kohlenstückchen kleben ohne Formveränderung zusammen.

Nr. 55<sup>3)</sup>. Koke hart, halbmattglänzend, gebläht, nach dem Tiegel geformt.

Nr. 56<sup>4)</sup>. Schwarz, homogen, hart, spröde. Bruch muschlig, nimmt gut Politur an. Von der Grube „Blaidon Main“ am Tyne; mit gewöhnlicher Kohle (Buddles Hartley) als Hangendes, als Liegendes, oder damit geschichtet.

Nr. 57<sup>5)</sup>. Anthracit, wird zu Yniscledwin bei den Hohöfen gebraucht. Pulver rein schwarz.

Nr. 58<sup>6)</sup>. Starker Metallglanz, brennt rauchlos.

Nr. 59<sup>7)</sup>. Von Pittsville, Pulver rein schwarz; an den Sprüngen schöner Regenbogenschiller.

Nr. 60<sup>8)</sup>. Etwas Glanz. Von den Lehigh-Summit-Gruben in Pennsylvanien in Amerika (durch Sir C. Lyell erhalten).

Nr. 61<sup>9)</sup>. Glanz flimmernd, Pulver schwarz. Von Mauch-Chunk, den Stapelplatz der Lehighkohle am Ostende des südlichen Anthracitbeckenrandes.

<sup>1)</sup> Regnault, Annal. des Mines [3] T. XII, p. 184. — <sup>2)</sup> Derselbe, daselbst p. 191. — <sup>3)</sup> Vaux, Journ. Chem. Soc. T. I, p. 320. — <sup>4)</sup> Taylor, Edinbg. New philos. Journ. 1851. Vol. L, p. 145. — <sup>5)</sup> Regnault, Annal. des Mines [3] p. 12. 183. — <sup>6)</sup> Vaux, Journ. Chem. Soc. T. I, p. 324. — <sup>7)</sup> Regnault, Annal. des Mines [3] T. XII, p. 190. — <sup>8)</sup> Vom Verf.; Proceedings Geol. Soc. T. I, p. 202. — <sup>9)</sup> Ebendasselbst.



## A n t h r a c i t e .

Nr.		Specif. Gew.	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Aschenfrei			
								Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	
57.	Südwaies, bei Swansea	1,318	92,56	3,33	2,53	—	1,58	94,05	3,38	2,57	
58.	Südwaies . . . . .	1,392	90,39	3,28	2,97	0,83	1,61	91,87	3,34	3,02	
59.	Pennsylvanien . . . .	1,462	90,45	2,43	2,45	—	4,67	94,89	2,55	2,56	
60.	„ . . . . .	—	92,59	2,63	1,61	0,92	2,25	94,72	2,69	2,58 <sup>1)</sup>	
61.	„ . . . . .	—	84,98	2,45	1,15	1,22	10,20	94,64	2,73	2,46	

Nr. 58 mit 0,91 Schwefel und 2,00 Wasser.

Es folgen hier die Analysen der Aschen einiger Kohlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kieselerde . . . . .	35,73	24,18	37,61	39,64	40,00	53,00	37,60	43,68	53,60
Thonerde . . . . .	41,11	20,82	38,48	39,20	44,78	35,01	52,00	39,34	36,69
Eisenoxyd . . . . .	11,15	26,00	14,78	11,84	—	—	—	8,22	5,59
Kalk . . . . .	2,75	9,38	2,53	1,81	12,00	3,94	3,37	5,76	2,86
Bittererde . . . . .	2,65	9,74	2,71	2,58	Spur	2,20	1,10	3,00	1,08
Manganoxydul. . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0,19
Schwefelsäure . . . . .	4,45	8,37	0,29	Spur	2,22	4,89	1,14	—	—
Phosphorsäure . . . . .	0,99	0,21	2,00	3,01	0,75	0,88	0,88	—	—
Schwefeleisen, FeS . . . .	—	0,38	—	—	—	—	—	—	—
	98,83	99,08	98,40	98,08	99,75	99,92	99,45	100,00	100,09

Nro. 1 bis 4<sup>2)</sup>. Von den Dowlaiskohlen (vergl. oben Nr. 33 bis 36); Nr. 5<sup>3)</sup>. Von der Rockveinkohle, Pontypool; Nr. 6. Four feet, Ebbw vale, zu Dampfkessel; Nr. 7. Fordel-Splintkohle von Fifeshire, Schottland Nr. 8 und 9<sup>4)</sup>: Anthracite von Amerika.

Analysen der Aschen der sächsischen und schlesischen Steinkohlen verdankt man Kremers. Er fand in der Asche:

<sup>1)</sup> Nebst Stickstoff. — <sup>2)</sup> Nr. 1 bis 4, E. Riley. — <sup>3)</sup> Nr. 5 bis 7, De la Beche und Playfair, Museum of practical Geologie, London 1848. — <sup>4)</sup> W. Johnson, Report on American coals etc. Washington 1844.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kali . . . . .	0,53	0,60	0,11	0,07	0,35
Natron . . . . .	—	0,28	—	0,29	0,08
Kalk . . . . .	2,26	2,80	1,08	3,44	19,22
Bittererde . . . . .	0,26	0,52	0,35	1,60	5,03
Thonerde . . . . .	5,28	22,47	31,63	8,31	2,12
Eisenoxyd . . . . .	74,02	25,83	6,36	54,47	60,79
Schwefelsäure . . . . .	2,17	2,37	0,24	0,52	10,71
Kieselerde und Sand . .	15,48	45,13	60,23	31,30	1,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nr. 1. Aus homogener Glanzkohle von Oberndorf bei Zwickau. Ferner aus Steinkohle von Zwickau, abwechselnd aus einer compacten Glanzkohle (woraus Nr. 2) und lockerer Russkohle (woraus Nr. 3). Nr. 4. Von Steinkohle von Waldenburg. Nr. 5. Von Kohle aus dem Inde-Revier. Flötz Grosskohl. Noch eingehender ist die Analyse der beiden nachstehenden Steinkohlenaschen, Nr. 6 einer Glanzkohle von Zwickau, und Nr. 7 einer Russkohle von Waldenburg, behandelt.

	In Wasser unlöslich			In Wasser löslich	
	6.	7.		6.	7.
Sand . . . . .	24,53	6,60	Schwefelsaurer Kalk . .	11,78	18,69
Kieselerde . . . . .	17,51	5,14	Schwefelsaure Bittererde	1,30	9,75
Eisenoxyd . . . . .	18,71	40,14	Bittererde	0,85	2,37
Thonerde . . . . .	13,46	1,92	Kali		0,26
Kohlensaurer Kalk . .	1,84	11,63	Natron		0,22
Kalk	6,39	—	Dazu das Unlösliche . .	13,93	31,29
Kali	2,25	0,14		86,07	68,71
Natron	0,23	0,43		100,00	100,00
Bittererde	1,15	2,71			
	86,07	68,71			

**Vorkommen gewisser Metalle in den Steinkohlen.** Daubrée fand in Kohle von Newcastle Arsenik und Antimon; in Saarbrücker Kohle 0,003 Proc. Arsenik und in einer Sorte Kohle von Villé (Bas Rhin) neben Spuren von Antimon und Kupfer 0,0415 Proc. Arsenik<sup>1)</sup>; auch in einigen Braunkohlen gelang ihm dieses Metall nachzuweisen. Endlich enthielt die Kohle von Nottinghamshire (Tab. S. 116, Nro. 5) deutliche Spuren von Arsenik. Bleiglanz in Kohle von Bedworth (Warwickshire) ist

<sup>1)</sup> Daubrée, Annal. des Mines [4] T. XIX, p. 669. 1851.

dem Verfasser vorgekommen. Der Anthracit von Wales enthält deutliche Spuren von Kupfer.

### Von der Holzkohle.

Erhitzt man Holz bei Abschluss der Luft auf die Temperatur des siedenden Quecksilbers (346 bis 360° C.<sup>1)</sup>, so zersetzt es sich in flüchtige Producte und in einen feuerbeständigen Rückstand, die Holzkohle. Die flüchtigen Producte bestehen aus Wasser, Essigsäure, Holzgeist, Aceton (Xylit, Mesit etc.), Theer, mit den übrigen verdichtbaren Stoffen, dann aus beständigen Gasen, nämlich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Diesen Process der Zersetzung organischer Substanzen durch die Hitze bei Abschluss der Luft nennt man trockne Destillation, beim Holz insbesondere Verkohlung. Holzkohle besitzt stets die Zellenstructur des Holzes, von dem sie abstammt, und ist aus diesem Grunde ungemein porös. Im Wesentlichen besteht die Kohle aus Kohlenstoff und den unorganischen Substanzen des Holzes; bei unvollständiger Verkohlung — eine wahrhaft vollständige giebt es strenggenommen nicht — enthält sie noch Wasserstoff und Sauerstoff. Holz wird bei 220 C. schon sehr weit zersetzt, vollständig jedoch erst bei der Rothglühhitze. Nach den Versuchen des Verfassers fing ein dünner Spahn Tannenholz in einem Glasrohr in Quecksilber untergetaucht, als man das Quecksilber allmählig erhitzte, bei 220° C. an sich zu bräunen, bei 240° C. hob sich die braune Farbe, und ging bei 255° C. in das entschieden Braune über. Erst nachdem die Temperatur längere Zeit bei 280° C. erhalten wurde, dunkelte die Farbe zu schwarzbraun. Bei 310° C. wurde das Holz sehr spröde und zerreiblich. — Gute Holzkohle ist tiefschwarz, beim Anschlagen hellklingend, hat einen mehr oder minder muschligen Bruch, widersteht einem mässigen Druck ohne zu zersplittern, zerbricht aber leicht durch Schlag, frische Bruchflächen beschmutzen die Finger nicht, oder doch nur so, dass das Abgeriebene leicht anhängt, schwimmt auf dem Wasser, und brennt angezündet in einzelnen Stücken ohne Flamme. Sie leitet die Wärme und die Elektricität schlecht, besser wenn sie zuvor einer hohen Temperatur ausgesetzt war. Ein brennendes Stück Kohle kann man ohne Anstand am nichtbrennenden Ende anfassen, weniger gut, wenn es vorher bei starker Hitze ausgeglüht war.

Nach Violette<sup>2)</sup> ist die Entzündlichkeit der Kohle je nach der Temperatur ihrer Darstellung verschieden. Bei 300° C. dargestellt, entzündet sich die Kohle mit 360 bis 380° C., je nach der Art des Holzes, woraus sie gewonnen, von leichtem Holz besser und umgekehrt von har-

<sup>1)</sup> Pettenkofer. Gelehrte Anzeigen der königl. bair. Akad. der Wissenschaften. 1857. Nr. 53 und 54; daraus Erdm. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 385; und Dingler's polyt. Journ. Bd. CXI.V, p. 21. — <sup>2)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXIX, p. 291. 1858.

tem. Kohle bei  $260^{\circ}\text{C.}$  bis  $280^{\circ}\text{C.}$  dargestellt entzündet sich mit  $340$  bis  $360^{\circ}\text{C.}$ ; bei  $290$  bis  $350^{\circ}\text{C.}$  dargestellt, mit  $360$  bis  $370^{\circ}\text{C.}$ ; bei  $432^{\circ}\text{C.}$  dargestellt mit  $400^{\circ}\text{C.}$ ; bei  $1000$  bis  $1500^{\circ}\text{C.}$  dargestellt entzündet sie sich mit  $600$  bis  $800^{\circ}\text{C.}$  Beim Schmelzpunkt des Platins dargestellt erst mit  $1250^{\circ}\text{C.}$

Die poröse Structur giebt der Holzkohle in hohem Grad die Eigenschaft, Gase zu absorbiren und zu verdichten. Ein Volum frisch ausgeglühte Holzkohle absorbirt

	Volume		Volume
Ammoniak . . . . .	90	Kohlenoxyd . . . . .	9,42
Chlorwasserstoffgas . . . . .	85	Sauerstoff . . . . .	9,25
Schweflige Säure . . . . .	65	Stickstoff . . . . .	7,50
Schwefelwasserstoff . . . . .	55	Wasserstoff . . . . .	1,75
Kohlensäure . . . . .	35		

Nach diesen Zahlen scheint es, dass das Volumen des absorbirten Gases im Verhältniss steht zu ihrer Verdichtbarkeit durch Druck. Kohle absorbirt leicht 10 bis 12 und wohl bis 20 Proc. Wasserdampf; bei mässiger Hitze dargestellte Kohle hat eine grössere Absorptionskraft, als bei hoher Temperatur dargestellte; ebenso verhält es sich mit ihrer Anziehungskraft zur Feuchtigkeit. Kohle bei resp.  $150$ ,  $250$ ,  $350$ ,  $430$  und  $1500^{\circ}\text{C.}$  dargestellt absorbirt resp. 21, 7, 6, 4 und 2 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft; gepulverte Kohle doppelt soviel als ganze. Die Menge des absorbirten Wassers wechselt natürlich mit dem Feuchtigkeitszustand der Luft. So wie die Kohle im Handel vorkommt enthält sie nicht unter 9, gewöhnlich 12 Proc. Feuchtigkeit (Karsten, Scheerer) und verliert in der Rothglühhitze 14 bis 15 Proc. Wasser und flüchtige Theile überhaupt (Berthier).

Die spezifische Wärme der Kohle ist nach Regnault 0,2411. Das spezifische Gewicht dagegen hängt nicht bloss von Natur, Alter und Saftgehalt des Holzes, sondern auch vom Verkohlungsprocess ab. Genaue Bestimmungen in diesem Sinne fehlen, bei den älteren Bestimmungen aber von Hassenfratz schwankt das spezifische Gewicht einschliesslich der Poren zwischen 0,203 (Birken) und 0,106 (Linden) durch 0,155 (Eichen). Das spezifische Gewicht der Kohle ausschliesslich der Poren, also nach vollständiger Verdrängung der Luft durch Wasser in denselben, liegt zwischen 1,402 ( $150^{\circ}\text{C.}$ ) und 2,002 ( $1500^{\circ}\text{C.}$ )<sup>1)</sup> je nach der Darstellungstemperatur. Von besonderem Belang für die Praxis ist das spezifische Gewicht bei der grossen Veränderlichkeit des Betrags der absorbirten Gase und der Grösse der Stücke nicht. Auf preussischen Eisenwerken hat man aus genauen Bestimmungen ermittelt, dass 1 preuss. Cubikfuss Kiefernkohle 11 bis 11,6 Pfund wiegt; und 1 Cubikfuss Eichen- oder Buchenkohle 14 bis 15 Pfund<sup>2)</sup>. Begreiflicher Weise wird der Aschengehalt der Kohle wie

<sup>1)</sup> Am a. O. — <sup>2)</sup> Scheerer, Handwörterbuch der Chemie Bd. IV, S. 443.

der des Holzes schwanken, kann aber im Mittel zu 3 Proc.<sup>1)</sup> angenommen werden, ein Betrag, der wohl häufig überschritten wird, wie man sieht, wenn man den Aschengehalt aus dem des Holzes und der daraus hervorgehenden Ausbeute an Holzkohle berechnet.

Auch die beste Kohle, wie sie im praktischen Leben gebraucht wird, enthält immer noch nachweisbare Mengen von Wasser- und Sauerstoff. Bunsen und Playfair<sup>2)</sup> fanden in den Gasen aus Kohle, durch Erhitzung in geschlossenen Gefässen entwickelt:

	1.	2.	3.	4.
Kohlensäure . . . . .	23,65	15,96	19,58	35,36
Kohlenoxyd . . . . .	15,96	13,62	20,57	14,41
Wasserstoff . . . . .	43,39	50,10	39,10	29,45
Kohlenwasserstoff . . . . .	11,00	20,32	20,75	14,41

Nro. 1. Buchen-, Nro. 2. Fichten-, Nro. 3. Eichenkohle; 0,65 Grm. der letzteren gab 0,47 Grm. Kohlenstoff und 70 CC. Gas bei 0° C. und 0,76<sup>mm</sup>. Sämmtliche drei Nummern gut ausgebrannt. Nro. 4. unvollkommen gebrannte Buchenkohle; pulvrig und schwarzbraun; 0,733 gaben 0,443 Grm. Kohlenstoff und 250 CC. Gas wie oben.

Ebelmen<sup>3)</sup> bestimmte die Zusammensetzung der Meilerkohle von Pappel- und jungem Eichenholz bei 140 bis 150° C. getrocknet, wobei die Pappelkohle 5,2, die Eichenkohle, welche lange in der Luft gelegen hatte, 6 Proc. verlor.

	Verlust bei 140 bis 150° C.				Verlust in der Weissglühhitze	
	Pappel aschen- haltig	Pappel aschen- frei	Eiche aschen- haltig	Eiche aschen- frei	Pappel	Eiche
Kohlenstoff . . .	87,22	87,98	87,68	90,46	17,07	13,06
Wasserstoff . . .	3,20	3,22	2,83	2,91		
Sauerstoff . . . .	8,72	8,80	6,43	6,63		
Asche . . . . .	0,86	—	3,06	—		

Faisst<sup>4)</sup> fand in Nr. 1 Meilerkohle von Buchen, Nr. 2 in harter Kohle einer Holzessigfabrik, und Nr. 3 einer weichen Kohle von da:

<sup>1)</sup> Richard, Etudes sur l'art d'extraire immédiatement le fer de ses minerais p. 48. — <sup>2)</sup> British Ass. Rep. 1846. p. 145. — <sup>3)</sup> Recueil des travaux scientifique. T. II, p. 228. — <sup>4)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 461.

	1.	2.	3.
Wasser . . . . .	7,23	6,04	8,21
Kohlenstoff . . . . .	88,89	85,18	87,43
Wasserstoff . . . . .	2,41	2,88	2,26
Sauer- (und Stick-) Stoff	1,46	3,44	0,54
Asche . . . . .	3,02	2,46	1,56

Die Quantität des Wasser- und Sauerstoffs in vollkommen trockner Holzkohle fällt, die Menge des Kohlenstoffs steigt mit der Verkohlungs-temperatur.

Violette <sup>1)</sup> hat die Kohle von ein und demselben Holz von steigenden Verkohlungs-temperaturen mit folgendem Resultat analysirt:

Nr.	Verkohlungs-temperatur	Zusammensetzung des Verkohlungs-products				Bemerkungen
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	
1.	150° C.	47,51	6,12	46,29	0,08	Kaum beginnende Zersetzung
2.	200	51,82	3,99	43,96	0,23	
3.	270	70,45	4,64	24,19	0,85	
4.	350	76,64	4,14	18,44	0,61	
5.	432	81,64	1,96	15,24	1,16	Schmelzpunkt des { Antimons Silbers Kupfers Goldes Stahls Eisens Platins
6.	1023	81,97	2,30	14,15	1,60	
7.	1100	83,29	1,70	13,79	1,22	
8.	1250	88,14	1,41	9,26	1,20	
9.	1300	90,81	1,58	6,49	1,15	
10.	1500	94,57	0,74	3,84	0,66	
11.	?	96,52	0,62	0,94	1,94	

Nr. 3. Sogenannte Rothkohle (von ihrer rostbraunen Farbe) mit beginnender Zerreiblichkeit. Nr. 4 und alle folgenden Schwarzkohle. Die Resultate von Nr. 6 und 7 sind nicht ganz im Einklang, wie dies bei solchen Versuchen unterläuft. Die Kohlen waren bei 150° C. getrocknet, von Faulbaumholz (*Rhamnus frangula*), welches bekanntlich zur Schiesspulverkohle gebraucht wird. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über das Verhältniss des flüchtigen und des festen Theils vom Bestande des Holzes.

<sup>1)</sup> Violette [3] Bd. XXXII, S. 325.

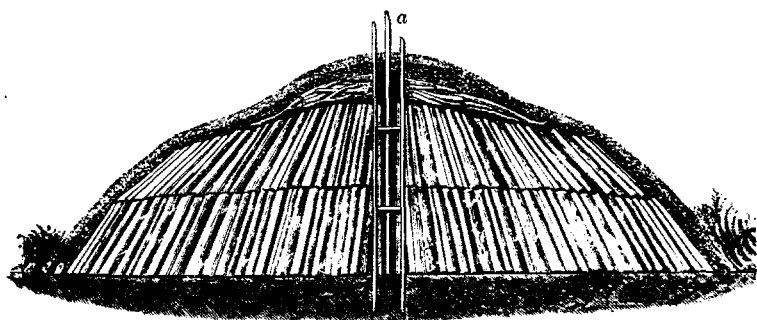
Verkohlungstemperatur	Producte der Verkohlung von 100 Gewichtstheilen Holz				
	Festes Verkohlungsproduct			Flüchtiges Verkohlungsproduct	
	Kohlenstoff	Gasförmige Elemente	Asche	Kohlenstoff	Gasförmige Elemente
150 C.	47,51	52,41	0,08	—	—
200	39,95	36,97	0,18	7,56	15,34
270	26,17	10,65	0,32	21,34	41,52
350	22,73	6,75	0,18	24,78	45,56
432	15,40	3,25	0,22	32,11	49,02
1023	15,37	3,12	0,30	32,14	49,11
1100	15,32	2,86	0,22	32,19	49,41
1250	15,81	1,91	0,22	31,70	50,36
1300	15,86	1,40	0,20	31,65	50,89
1500	16,37	0,83	0,11	31,14	51,55
?	14,48	0,23	0,29	33,03	51,97

## Gewinnung der Holzkohle.

Man verkohlt das Holz entweder im Freien in Meilern (Haufen) mit beweglicher Decke und in Gruben, oder in Oefen mit oder ohne Retorten. — Die Verkohlung in Retorten kommt nur in Pulvermühlen, Holzessig- und Holzgasfabriken vor und ist daher für den Metallurgen von sehr untergeordnetem Interesse.

**Meilerverkohlung.** Als Kohlstätte soll man womöglich eine ebene, gut vor dem Winde geschützte Stelle wählen, in deren Nähe sich Wasser vorfindet. Bei eigentlichen oder runden Meilern enthält die Meilerstätte ein seichtes Gefäll von der Mitte nach dem Umfange. In die Mitte werden drei Stangen *a*, Fig. 9, im Abstand von je 1 Fuss von

Fig. 9.



einander in den Boden getrieben und gegen einander verspreizt, damit sie dem Druck des Meilers Widerstand leisten. Um diese Stangen, den Quandel, stellt man nun ringweise Holzscheiten im Kreis, anfangs mehr steil, später nach aussen zu mehr geneigt, bei gewöhnlichen Meilern zwei, bei ganz grossen drei Lagen oder Stockwerke aufeinander. Es ist dabei aufs Genaueste Sorge zu tragen, dass das Holz so dicht wie möglich geschichtet und die bei der Unregelmässigkeit der Scheiten unvermeidlichen Lücken mit kleinem Holz ausgefüllt werden. Zuletzt bedeckt man die Oberfläche des Meilers ebenfalls mit kleinerem Holz so, dass das Ganze eine abgerundete Form annimmt. Man schreitet nun zum Anlegen der Decke, dabei ist jedoch Vorsorge zu treffen, dass der Fuss des Meilers vorerst frei bleibt. Zu dem Ende umgiebt man den Fuss entweder mit einem Ring von Steinen, auf welche man querüber Scheiten (vergl. die Abbildung), oder man rammt dicht um den Fuss herum Gabeln von Holz ein, auf die man Reisigwellen legt. In dem einen Falle ruht die Decke auf den Scheiten, im andern auf dem Reisig. Nach dem Schlichten des Meilers, d. h. nach der Ausfüllung der oberflächlichen Lücken und Spalten, belegt man nun die ganze Oberfläche mit Rasen, die Grasnarbe einwärts, so dass ausser dem Fuss nur ein kleiner Raum um den Quandel frei bleibt. Statt des Rasens kann man auch Moos oder Laub nehmen. Auf diese Unterlage kommt nun der eigentliche Bewurf, „der Dreck“, eine Lage sandiger Erde am besten mit Kohlenlösche vermischt, einige Zoll dick, stärker nach oben, schwächer nach unten.

In diesem Zustand kann der Meiler angezündet werden. Es ist von Wichtigkeit, wenn anders von vornherein Unregelmässigkeiten vermieden werden sollen, dazu eine frühe Morgenstunde und trocknes stilles Wetter zu wählen. Zur besseren Verbreitung des Feuers ist der Schacht zwischen den drei Quandelstangen schon im Voraus mit leichtentzündlichem Holz, z. B. Kien, angekohltes Holz etc. versehen, welches man durch Einschütten von glühenden Kohlen in Brand bringt. Sowie das Feuer sich allmählig von dem Quandel ausbreitet, greift es nach und nach in dem ganzen Kern des Meilers Platz und macht daselbst alsbald eine Wirkung fühlbar, mit welcher der Meiler in die erste Periode der Verkohlung, in die des „Schwitzens“, tritt. Die Decke wird feucht (schwitzt) und es beginnt Qualm aus dem Fuss auszutreten. Gleichzeitig mit dem Schwitzen treten nicht selten zwei störende Erscheinungen ein: das „Schütteln“, und einseitiges Einsinken des Meilers. Unter Schütteln verstehen die Köhler eine Art von Explosionen, deren Heftigkeit sich vom Abwerfen eines Theils der Decke bis zum Auseinanderwerfen des Meilers steigern kann. Man hat Grund zu vermuthen, dass sie von explosiblen Gemischen aus atmosphärischer Luft und brennbaren Gasen, oder auch von zu plötzlicher Entwicklung von Wasserdampf herrühren. — Was das einseitige Einsinken betrifft, so ist es so gut wie unmöglich, eine absolut gleichmässige Verbreitung des Feuers zu erzielen; es wird an einigen Stellen rascher angreifen, die dann mehr schwinden und stärker einsinken als



andere; solche eingesunkene Stellen sind im Innern mehr oder weniger hohl und müssen sofort wieder nachgebessert werden, indem man die Decke abnimmt, die Kohlen an der betreffenden Stelle mit der Füllstange zusammenstösst, die Vertiefung mit Holz (unter Umständen mit Holzkohle) ausfüllt und die Decke wieder erneuert. — Wenn die Periode des Schwitzens vorüber ist, so ergänzt man die Decke an dem Fuss, ebenso an der Haube, und schlägt sie überall fest an. In diesem geschlossenen Zustand, in welchem die poröse Decke für die Luft übrigens keineswegs ganz und gar undurchdringlich ist, geht die Verkohlung auf Kosten der Hitze der bereits in der ersten Epoche im Innern des Meilers gebildeten Kohlen vor sich; der Meiler tritt in die zweite Periode der Verkohlung, in „das Treiben“. Die bis dahin im Innern entwickelte Hitze reicht natürlich nicht zu, um die Verkohlung bis an die Oberfläche, d. h. bis in den der Abkühlung am meisten ausgesetzten Theil zu treiben. Dies kann nur durch vermehrten Luftzutritt, beim sogenannten Zubrennen, bewerkstelligt werden. Zu dem Ende stösst der Köhler einen Kranz von Löchern in die obere Decke dicht unter der Haube. Aus diesen sogenannten „Räumen“ entwickelt sich anfangs ein gelbgrauer, feuchter, schwerer Rauch, der nach und nach leichter wird und zuletzt in durchsichtigen, bläulichen Wölkchen emporwirbelt, ein Beweis, dass die Verkohlung dort vollendet ist. Es ist Zeit, die ersten Räume zu schliessen, um eine zweite Reihe etwas tiefer, und wenn auch dort die Gare eingetreten ist, eine dritte noch tiefere, die Fussräume, anzulegen. Die Räume dienen lediglich zum Ableiten der Dämpfe und Gase, nicht für den Zutritt der Luft, welcher überall durch die poröse Decke stattfindet. Da sie jedoch die Circulation befördern, so dienen sie zum Anfachen der Gluth und folglich zur Beschleunigung der Kohlhung, da wo sie angebracht werden. — Wenn der Rauch aus den Fussräumen blau geht, so ist der Meiler gar und Zeit, die Decke nach allen Seiten zu verstärken und festzuschlagen, um während der jetzt folgenden letzten Periode der Abkühlung den Luftzutritt möglichst abzuhalten. Im Verlauf der Kohlhung erleidet der Meiler eine bedeutende Schwindung, die sich um so regelmässiger vollzieht, je gleichförmiger der Verlauf der Verkohlung. Diese Schwindung ist es, die der Verkohlung „unter beweglicher Decke“ einen so grossen Vorzug verleiht. Die bewegliche dem Meiler sich überall anschmiegende Decke folgt der Schwindung, sie bleibt stets dicht aufliegen, wann und wo der Meiler auch niedergehen mag. Eine starre unbewegliche Decke dagegen würde stehen bleiben, es würden mit der Schwindung zwischen Decke und Holz Zwischenräume von der nachtheiligsten Einwirkung auf den Meiler entstehen.

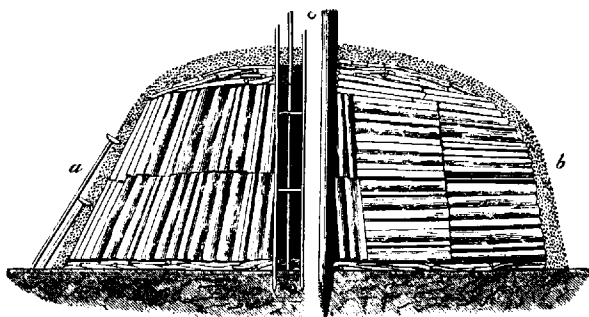
Nach einigen Tagen der Abkühlung schreitet man zum „Ziehen“ der Kohle, welches stellenweise rund um den Fuss herum geschieht. Man reisst die Decke in nicht zu grossem Umfang auf, schafft mittelst eines Hakens Kohlen heraus, schliesst aber, weil der offene Luftzutritt die Gluth zu stark anfacht, die Decke alsbald wieder, um an einer andern Stelle in gleicher Weise fortzufahren. Die gezogenen Kohlen werden sofort

mit Wasser, in Ermangelung dessen mit Sand oder Erde gelöscht. Rasch gelöschte Kohlen sind besser, besonders weniger mürbe, als langsam gelöschte, daher Wasser vorzuziehen.

Die beschriebene Methode der Holzverkohlung ist allgemein üblich, und sowohl was Ausbringen als was Güte des Products anbelangt, bei umsichtiger Leitung von keiner andern übertroffen. Sie bietet den grossen Vortheil, dass sie ohne stehenden Apparat überall an der Erzeugungsstelle des Holzes möglich ist, ferner Ersparniss von einem bedeutenden Transport, denn das Holz wiegt fünfmal schwerer, als die daraus gewonnene Kohle.

Natürlich sind nach Oertlichkeit und Herkommen eine Menge Modificationen gebräuchlich. So stellt die linke Seite der Abbildung, Fig. 10,

Fig. 10.

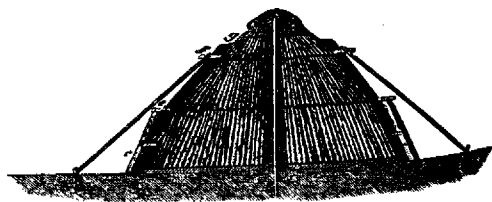
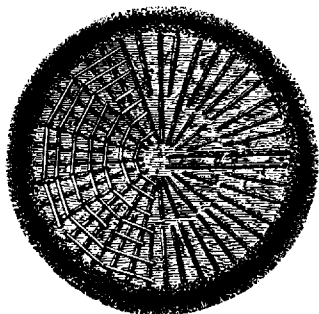


die Hälfte eines Meilers vor, bei welchem die Decke durch eine sogenannte Rüstung, d. h. in verschiedener Höhe angebrachte Stützen getragen wird.

Auf der rechten Seite derselben Figur sieht man einen Meiler, bei welchem der Quandel statt aus drei Stangen aus einem einzigen Stamm besteht, und die Scheiten, bis auf die unmittelbar um den Quandel, liegend aufgeschichtet sind. Für das Anzünden des Meilers ist leicht entzündliches

Fig. 11.

Fig. 12.



Material um den Quandel aufgestapelt und in der Richtung des Radius nach dem Umfang hin eine Zündgasse *d* vorgesehen, wie aus dem Grundriss

Fig. 11 ersichtlich ist; sie wird natürlich nach dem Anzünden geschlossen. Aus Fig. 12 ist deutlicher zu entnehmen, wie die Rüstung errichtet wird. Um den untern Theil des Meilers sind die Stangen *c* aufgestellt; sie tragen in ihrer halben Höhe die wagrecht liegenden Bretter *d*, worauf die Decke von *d* bis *e* ruht, und an dem obern Ende ähnliche Bretter, worauf der Theil der Decke von *e* bis *f* ruht. Die Decke der Haube ist mit eigenen langen Stützen *g* von ähnlicher Einrichtung versehen. Bei *g* bleibt während des Anzündens ein Gürtel des Meilers unbedeckt. Die Abbildung Fig. 13 giebt die Ansicht eines solchen Meilers von 16 Fuss Höhe mit Rüstung nach einer Aufnahme bei Ruhpolding in Baiern nach Klein<sup>1)</sup>.

Bei den erwähnten Meilern mit liegenden Scheiten, Fig. 10 rechts und Fig. 11, gehen diese strahlenförmig von der Mitte nach dem Umfang und

Fig. 13.



bilden so natürlich viel bedeutendere Zwischenräume an der Aussenseite, als die stehenden Meiler; bei liegenden ist also mit dem Schlichten die Arbeit überhaupt sehr erschwert. Durch geeignete Abstufung in der Länge der Scheiten an der Aussenseite dieser Meiler kann man leicht eine treppenartige Oberfläche erhalten, welche der Decke mehr Halt giebt, und einen steilern Aufbau des Meilers möglich macht; aber je steiler der Meiler, desto vollständiger und leichter das Ausbrennen.

Auch eine gemischte Stellung der Scheiten kommt vor<sup>2)</sup>, wie in

<sup>1)</sup> Verkohlung des Holzes in stehenden Meilern von Ferd. Klein. Gotha 1836.

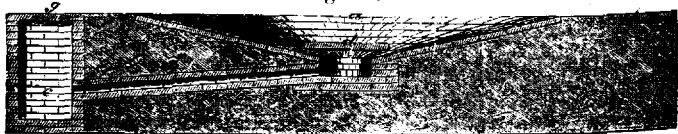
— <sup>2)</sup> Karsten, System der Metallurgie, Bd. III, S. 55.

Fig. 10. Um den Quandel stehend, aussen herum liegend. Auf diese Weise entsteht zwar auch bei gleicher Länge der Scheiten, wie schon Karsten bemerkt, eine treppenartige Aussenseite, doch bleibt die undichte Lage und die schwierige Durchkohlung nach unten immer der Hauptübelstand der liegenden Meiler. In der Praxis sind daher fast überall die runden Meiler mit stehenden Scheiten gebräuchlich.

Noch ist das Anzünden des Meilers mittelst eiserner Sohle zu erwähnen<sup>1)</sup>. Man mauert in der Mitte der Meilerstätte eine flach-trichterförmige Vertiefung aus. Oben 1,33, unten 0,5 weit und 0,5 Meter tief. Drei ausgemauerte Canäle von 0,12 Meter Seite gehen von dem Boden der Vertiefung bis über den Umfang des Meilers hinaus. Jenen gemauerten Trichter füllt man mit Holzaabfällen und Bränden, und überdeckt sie mit Eisenplatten. Darüber errichtet man einen Meiler von 9 Meter Durchmesser, aus stehenden Scheiten von 0,67 Meter Länge; der Vertiefung in der Kohlstätte an Ausdehnung entsprechend, wird auf den untersten Scheitenstoss eine starke Lage von Kohlenlöschke und Erde gegeben, im Uebrigen aber der Meiler wie sonst und zwar dreistöckig aufgebaut; die Haube bleibt vorerst unbedeckt, und der Fuss wird mit Räumen versehen. Nachdem Alles so vorgerichtet so zündet man den Inhalt des Trichters durch die drei Canäle an, die sogleich geschlossen werden. Hat das Feuer gehörig angegriffen, so wird die Platte glühend, und trägt so das Feuer gleichförmig auf den ganzen Fuss des Meilers über. Man leitet dann die Verkohlung wie gewöhnlich. Nach Ebelmen eignet sich diese Methode, welche in Audincourt praktisch eingeführt ist, am besten für Meiler von 28 bis 35 Cubikm. Die vorher gebräuchlichen von 150 bis 180 Cubikm. entsprachen weniger gut. Der Vortheil dieser Methode liegt darin, dass man mit dem Anzünden von unten das ungleiche Einsinken von oben und das damit zusammenhängende lästige Füllen vermeidet. Wo man genöthigt ist oft mit der Meilerstätte zu wechseln, wie meistens in der Waldköhlerei der Fall, oder bei sehr feuchtem Boden, ist diese Verkohlung nicht anwendbar.

Eine ähnliche Art von ausgemauerten Meilerstätten<sup>2)</sup>, Fig 14, kann,

Fig. 14.



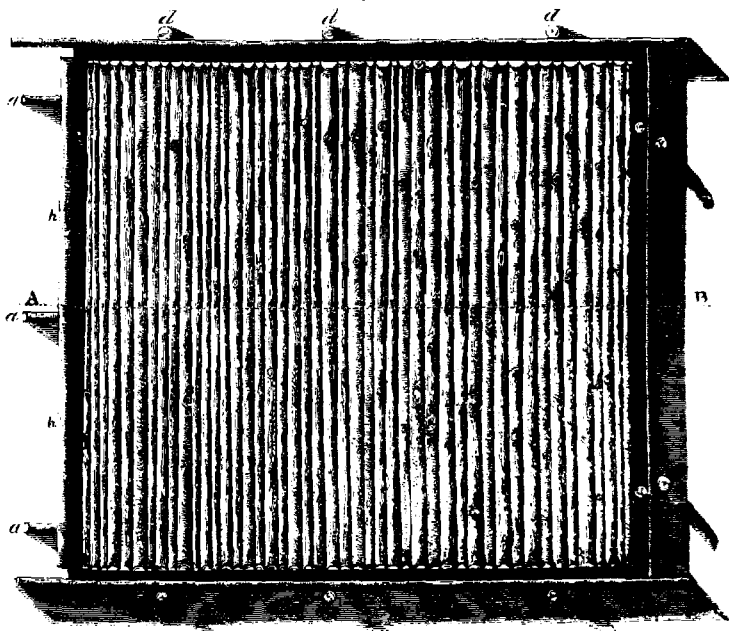
wo man längere Zeit auf ein und derselben Stätte kohlt, zur Gewinnung von Theer- und Holzessig als Nebenproduct angewendet werden. Die trichterförmige Vertiefung *a* der Stätte ist kreisrund, und über der weiten Abzugsöffnung mit einer Eisenplatte mit abgerundeten Ecken *d* bedeckt. Die verdichteten flüssigen Producte ziehen aus *a* durch *b* in den

<sup>1)</sup> Ebelmen, Trav. Scientif. T. II, p. 106. — <sup>2)</sup> Karsten, System der Metallurgie Bd. III, S. 51.

Vorrathbehälter *c* ab. Da der Luftzutritt durch diesen Behälter zu dem Meiler Störungen verursachen würde, so ist er mit der Eisenplatte *g* fest geschlossen zu halten.

**Verkohlung in Haufen.** Die Haufenverkohlung, in Oestereich und in Schweden noch gebräuchlich, wird von af Uhr<sup>1)</sup> folgendermaassen beschrieben. Die Kohlungsstätte soll fest, trocken, eben, frei von Wurzeln und Steinen sein, und ihrer Längenerstreckung nach schwach, etwa 3 Zoll auf 4 Fuss, ansteigen. Die Länge ist in der Regel 20 Fuss, oft mehr. Auf die Stätte legt man zunächst die drei Pfähle *a a a*, Fig. 15,

Fig. 15.



16 und 17 (a. f. S.). Unten 6 bis 7, oben 4, bis 5 Zoll stark, in paralleler Richtung mit den dicken Enden aufwärts und so, dass die beiden äusseren etwa 2 Schuh von dem Rand des Meilers zu liegen kommen. An dem tiefergelegenen Ende der Stätte werden die Pfosten *b b* eingerammt, und zwar etwas einwärts geneigt und durch die Stützen *b'* verstärkt. Man legt nun quer über die drei Stangen *a* das Kohlholz schichtweise auf, welches bei den Haufen aus sehr langem, ungespaltenem Holz besteht. Zu unterst kommt dünnes Holz; das stärkste in die Mitte und nach den Rückenden des Haufens, wo die Hitze am grössten ist. Die dicken und dünnen Enden werden zur Ausgleichung wechselweise gelegt, weil der Meiler gerade, und

<sup>1)</sup> af Uhr, Anleitung zur vortheilhaften Verkohlung etc. Deutsch von Blumhof.

die Hirnseiten des Holzes senkrecht stehen müssen. Der Meiler wird an dem oberen Ende oder Rücken viel höher geschichtet als am Fuss. Quer

Fig. 16.

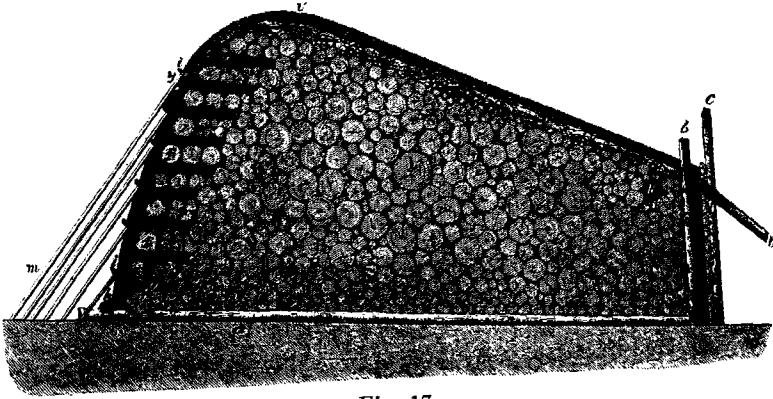
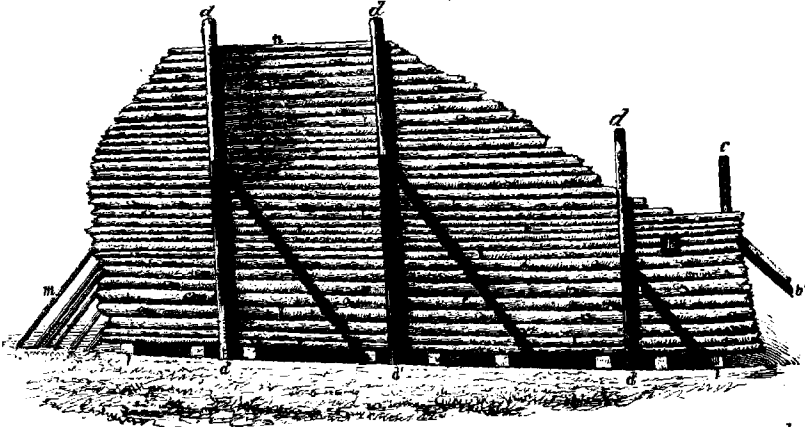


Fig. 17.

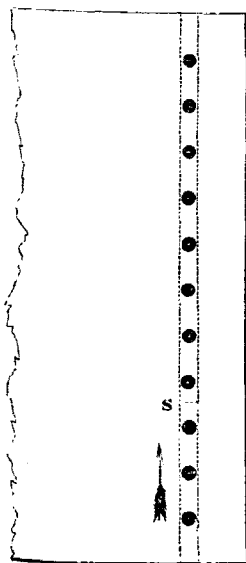


durch den Fuss geht die Zündgasse *k*. Um den Rücken des Meilers werden die keilförmigen Hölzer *g* im Kreuzstoss zwischen die liegenden Hölzer *f f* eingeschoben, von welchen das unterste in die drei Lagerbäume eingelassen ist. Diese Keile bilden zugleich zwischen sich und den Hölzern *f* Lücken, welche zur Verstärkung des Zugs dienen. Die Oberfläche des Meilers wird etwa 4 Zoll dick mit kleinem Abfallholz belegt und die Hirnseite geschichtet.

Man schreitet nun zur Anfertigung der Decke, indem man Oberfläche und Seiten mit Fichtenzweigen bekleidet, jene dicker, diese dünner, wobei man die Enden der Zweige zwischen die Scheiten einsteckt. Dies ist die Grundlage für das Bewerfen oder Schwärzen des Meilers. Zu dem Ende werden die Pfähle *cc* und *dd* eingerammt und mit Stützen versehen, und

der Fuss, durch welchen der Luftzutritt statt hat, sorgfältig von den herabhängenden Enden der Fichtenzweige befreit. Man bewirft zuerst die obere Fläche des Haufens 6 bis 8 Zoll stark mit Lösche. Dann befestigt man am Rücken des Meilers auf den hervorragenden Enden der Lagerhölzer *a a a* ein Holz *h* im Abstand von 6 Zoll vom Meiler und füllt diesen Zwischenraum 7 bis 8 Zoll hoch mit leicht eingestampfter Lösche. Darüber kommt das erste Rüstholz *i*, worauf man wieder ein Stück der Decke aufträgt, dann das zweite Rüstholz u. s. f. bis zum letzten Rüstholz *m y* über den ganzen Rücken. Schwieriger ist die Herstellung der Decke an den Hirnseiten. Bei diesen legt man zuerst eine Reihe 5 bis 6 Zoll hoher Steine in Zwischenräumen, und baut auf diese eine Wand von liegenden Hölzern wie bei den Blockhäusern, welche durch die Stangen *d d d* und die Stützen *d' d' d'* gehalten werden. Der Zwischenraum zwischen Wand und Meiler, welcher nicht unter 5 bis 6 Zoll betragen soll, wird im Aufbauen der Wand mit Lösche ausgestampft. Ganz in gleicher Weise wird die Decke an der senkrechten Wand des Fusses errichtet, die Steine an den Seiten sowie das Querholz *h* an dem Rücken haben die Bestimmung, den Fuss des Meilers für Räume offen zu halten. Es ist sorgfältig darauf zu sehen, dass da, wo die Decke der Seiten und des Daches zusammenstossen, besonders nach dem Rücken zu, die Decke überall dicht anschliesst. Es kann nun zum Anzünden des Haufens durch die Zündgasse geschritten werden. Die Oeffnung *k* an der Windseite wird einstweilen geschlossen, und das Feuer an der entgegengesetzten eingetragen. Wenn es an dieser Stelle Platz gegriffen hat,

Fig. 18.

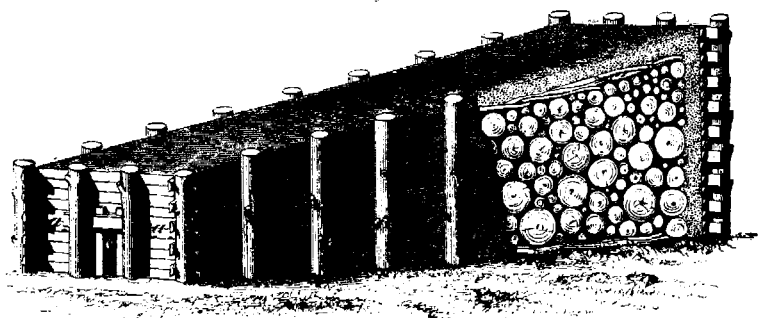


so stösst man der Zündgasse *k* entlang, wie aus Fig. 18 ersichtlich, in die Decke nacheinander ein, zwei u. s. f. Räume *S, S* ein bis zu etwa  $\frac{1}{3}$  der Breite. Alsdann schliesst man diese Räume und die Mündung der Zündgasse und wiederholt das gleiche Verfahren von der entgegengesetzten Seite derselben. Je nach der Trockenheit des Holzes braucht man 1,  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Tage, um den Meiler über die ganze Breite anzuzünden. Von da an dreht es sich lediglich darum, das Feuer gleichmässig über die Länge des Haufens zunächst nach dem Dach, dann abwärts fortzuführen. Zu diesem Zweck macht man zuerst fünf oder sechs Räume in die liegende Decke ungefähr bei *u*. In dem Maasse, wie die Verkohlung gegen diese Räume hin vorschreitet, schreitet sie auch an dem Fuss abwärts gegen den Boden vor, den sie nach fünf bis sechs Tagen erreicht. Sobald sich beim Betreten des Meilers das Holz unter den Füßen lose anfühlt, ist es ein Beweis, dass die Stelle durchgekohlt und die Decke festzu-

schlagen ist. Wie bei stehenden Meilern soll die Schwindung gleichmässig ohne Höcker und Löcher von Fuss zu Rücken vor sich gehen, was durch Trockenheit des Holzes wesentlich begünstigt wird. Sobald aus den Räumen nur leichter Rauch aufsteigt, muss man sie schliessen, um andere an der höchsten Stelle des Haufens zu eröffnen. Wenn auch diese so weit sind, wird die Decke des Daches festgeschlagen und mit den Räumen an die Krümmung des Rückens vorgegangen und von da abwärts nach *y*, aber nunmehr zwei oder drei Reihen über einander; zuletzt kommt man bis zu den Fussräumen ringsum, zur Kohlhung des Bodenholzes, und wenn auch dieses verkohlt ist, wird die Decke nach allen Seiten ergänzt und so viel wie möglich luftdicht geschlagen. Das Ziehen der Kohlen beginnt von dem Fusse aus; die Kohlen werden leicht mit Wasser abgelöscht und zum Schlittentransport bis zum Winter aufbewahrt.

An anderen Orten geschieht die Haufenverkohlung in etwas anderer Weise. Karsten<sup>1)</sup> z. B. giebt folgende Beschreibung: Man errichtet den Haufen aus ungespaltenen Scheiten in der Breite von 8 Fuss (Länge der Scheiten) und 24 Fuss Länge, von vorn nach hinten aufsteigend, auf einer wagerechten oder ebenfalls ansteigenden Stätte, Fig. 19.

Fig. 19.



Auf die wie gewöhnlich hergerichtete Stätte legt man zuerst Stangen oder schwächere gespaltene Stämme der Länge nach und darüber das Kohlholz in die Quere, das dünnere an das Fussende. Um die vier Seiten des Haufens in einem Abstand von 6 Zoll von diesem und 2 bis 3 Fuss unter sich werden starke, aufrechte Pfosten eingerammt. Gegen diese Pfosten nagelt man von innen Bretter und schlägt den Zwischenraum zwischen ihnen und dem Haufen mit feuchter Lösche aus. Der Fuss des Haufens ist etwa 2 Fuss, das hintere Ende 7 bis 9 Fuss hoch. Die Anordnung des Kohlholzes, das Schlichten des Haufens, sowie die Herstellung der Decke des Daches ist ebenso wie bei den schwedischen Meilern. Das Anzünden geschieht von der Oeffnung *c* aus; sie wird geschlossen, sobald ein leichter Rauch aufsteigt, und dagegen drei oder vier

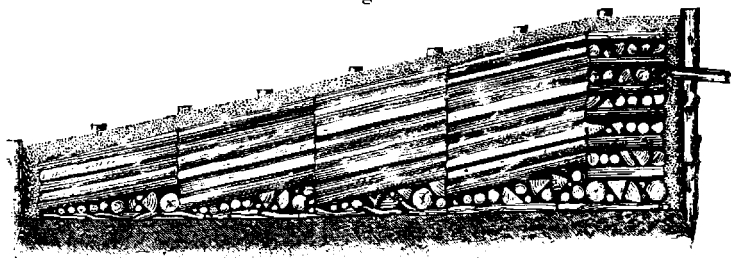
<sup>1)</sup> System der Metallurgie Bd. III, S. 71 ff.



zollweite Oeffnungen *aa* in Bretterwand und Decke etwa 15 Zoll vom Boden des Fusses gemacht. Giebt sich nach einiger Zeit die Gare durch aus der Decke aufsteigenden, bläulichen Rauch zu erkennen, so schliesst man die vorigen Räume und eröffnet 6 bis 7 Fuss weiter rückwärts bei *b* neue, und fährt so fort bis zum hintern Ende, nur dass man die folgenden Räume immer um einige Zoll höher rückt. Zugleich mit der Schliessung der Räume *a* an dem Fussende werden daselbst zwei andere und zwar dicht an dem Boden von gleicher Weite eingestossen, und offen gelassen, bis die Zeichen der Gare eintreten. Hat die Kohlung das letztere Drittel der Länge des Haufens erreicht, so kann man bereits anfangen, am Fuss Kohlen zu ziehen, so dass die Kohlen von der einen Hälfte des Meilers gezogen sind, wenn die andere Hälfte erst die Gare erreicht hat.

Auch Haufen wie Fig. 20, mit der Länge nach aufgeschichteten Scheiten, kommen vor<sup>1)</sup>. Holz von mehr als 9 Zoll Stärke wird ge-

Fig. 20.



spalten. Bei dieser Art von Aufschichtung ist der Gang der Kohlung rascher und die schädlichen Zwischenräume weniger als bei der vorigen. Durch in der Decke angebrachte eiserne Röhren *p* kann man die Destillationsproducte ableiten und durch geeignete Abkühlung sammeln.

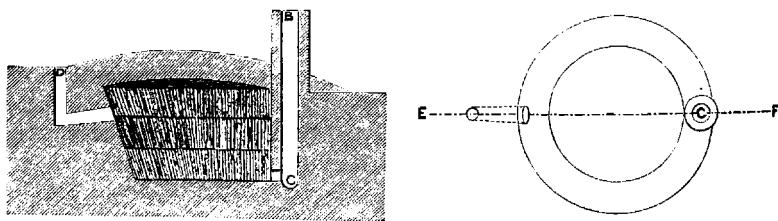
Es lassen sich bei der Verkohlung nach Obigem drei verschiedene Perioden unterscheiden: das Schwitzen, das Treiben und das Zubrennen. Das Schwitzen ist die Periode der Verflüchtigung der hygroskopischen Feuchtigkeit des Holzes, zu welcher noch das gleichzeitig durch Verbrennung erzeugte Wasser hinzukommt. Die ausgetriebene Feuchtigkeit verflüchtigt sich theils durch die Decke, theils durch den Fuss des Meilers. Bis das Schwitzen vorüber ist, hat die Hitze im Kern und in der Haube des Meilers bereits hinreichend Kraft gewonnen, die Verkohlung des übrigen Holzes ohne weiteres Zuthun bis zu ziemlich weiten Grenzen zu bewerkstelligen: dies ist das Treiben. Der Rest des Holzes lässt sich nur durch vermehrten Luftzug, also durch Anbringen von Räumen bewerkstelligen. Mit dem Schluss dieser Periode, dem „Zubrennen“, handelt es sich durch möglichst luftdichten Schluss des Meilers jeden schädlichen Abbrand der gewonnenen Kohle zu hindern.

<sup>1)</sup> Karsten, System der Metallurgie, Abbildung 307.

**Holzverkohlung in China.** Die Chinesen<sup>1)</sup> kennen zwei Methoden der Verkohlung: bei sandigem Boden in offenen Gruben, bei Thonboden in überwölbten unterirdischen Kammern. Die letzte Art hält man für die bessere, und man versteht so sorgfältig zu Werke zu gehen, dass selbst kleine Aeste und Zweige ihre Form behalten.

In Gruben. Die Gruben sind kreisrund, kaum 2 Meter tief, aber zuweilen über 4 Meter weit und von der Einrichtung, welche die Fig. 21 zeigt. *B* ist eine Art runder Kamin, welcher 0,2 bis 0,35 M. unter die

Fig. 21.



Sohle der Grube, etwa 1 M. über den Boden geht, und durch eine Oeffnung *i* von 0,35 M. Länge und 0,05 bis 0,10 M. Weite (je nach der Stärke und Menge des Kohlholzes) mit der Grube in Verbindung steht. Bei Gruben von 4,27 M. Weite hat der Kamin unten 0,35, oben 0,18 M. Durchmesser. Dem Kamin gegenüber ist ein etwas geneigter, sich verjüngender Canal *D* angebracht, der wiederum in einen senkrechten von 0,1 M. Weite nach der Oberfläche ausmündet. Die Neigung des verjüngten Schenkels sollte derart sein, dass der Punkt, wo er in den senkrechten Schenkel einmündet, sich etwa in der halben Höhe der Grube befindet. Den Boden der letztern belegt man mit trockenem Reisig und setzt dann das Kohlholz stehend und so dicht als möglich ein. Wenn die Grube gefüllt ist, deckt man sie zuerst mit Reisig und dann mit einer Schicht Erde zu, dass sie keinen Rauch durchlässt. Die Anzündung geschieht vom Canal *D* aus; um die Ausbreitung des Feuers zu beschleunigen, macht man wohl für den Anfang etwa 0,25 M. vom Kamin eine Oeffnung in die Decke, welche man nach dem Erscheinen des Rauchs sogleich wieder schliesst. Wenn sich starker Rauch aus der Grube entwickelt, so bedeckt man die Grube mit Steinen, und lässt nur so viel Zwischenraum, als eben zum Fortgang der Kohlhung nothwendig ist. Nach etwa fünf Tagen geht der Rauch dünn und die Gare tritt ein, worauf man den Kamin fest verschliesst; nach fünf bis sechs Tagen Abkühlung ist die Gluth im Innern vollständig erloschen. Nach den Erfahrungen der Chinesen soll frisch gefälltes Holz die beste Ausbeute geben, doch dürfte ein Ertrag von 30 bis 35 Proc., wie sie ihn angeben, jedenfalls übertrieben sein. Die Grösse der Gruben wechselt nur nach der Weite, nicht nach der Tiefe.

<sup>1)</sup> Kavanko, Fabrication de Charbon de Bois en Chine. M. Kavanko, Annuaire du Journal des Mines de St. Petersburg 1840. p. 375.

In unterirdischen Kammern. Die gewölbten Gruben, wie sie in Thonboden angelegt werden, haben 1,4 M. Höhe und 4,3 M. Weite. Sie sind genau wie die Gruben mit einem seitlichen Kamin versehen. In der dem Kamin gegenüberliegenden Seite ist ein sich verengender Canal angebracht, mit dem breiten Ende gegen die Kammer, mit dem engern nach aussen gerichtet. Ein schmaler Eingang dient zum Eintragen des Holzes und wird nachher mit Steinen geschlossen. Das liegend aufgestapelte Kohlholz wird durch den vorhin erwähnten, dem Kamin gegenüberliegenden Canal angezündet, den man alsdann bis auf eine ganz kleine Oeffnung ebenfalls schliesst. Im Uebrigen verfährt man wie bei den Gruben. Um bessern Anhaltspunkt zur Beurtheilung der eintretenden Gare zu haben, pflegt man zwei frischgeschnittene, fingerdicke, mit Oel bestrichene Stäbe quer über den Kamin zu legen; wenn sie trocken und auf dem Bruch durchaus schwarz erscheinen, so ist man der Gare sicher.

**Ofenverkohlung in Schweden.** Die nachstehende Beschreibung und Abbildung der Ofen auf Eisenwerken von Dalfors verdankt der Verfasser seinem Freund A. Grill, Schwager des Eigenthümers W. Didron, welcher sich mit der Leistung dieser Verkohlungsöfen zufrieden erklärt, Fig. 22, 23, 24 (a. f. S.). Der Körper *aa* des Ofens ist von oben mit

Fig. 22.

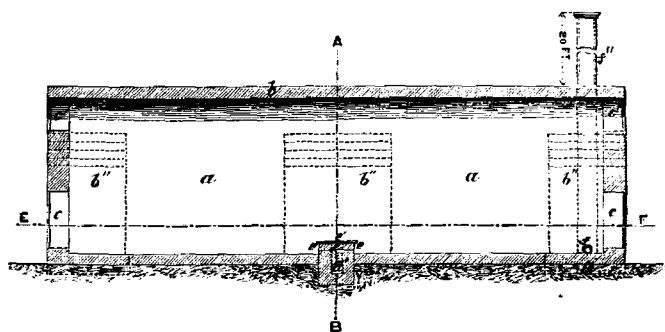
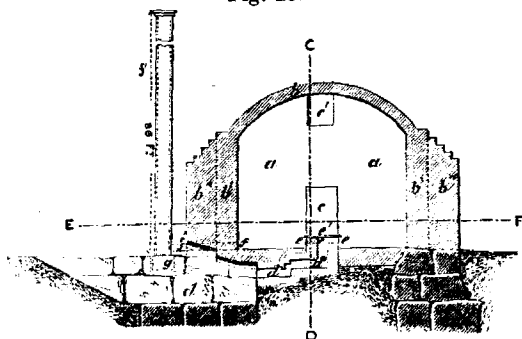
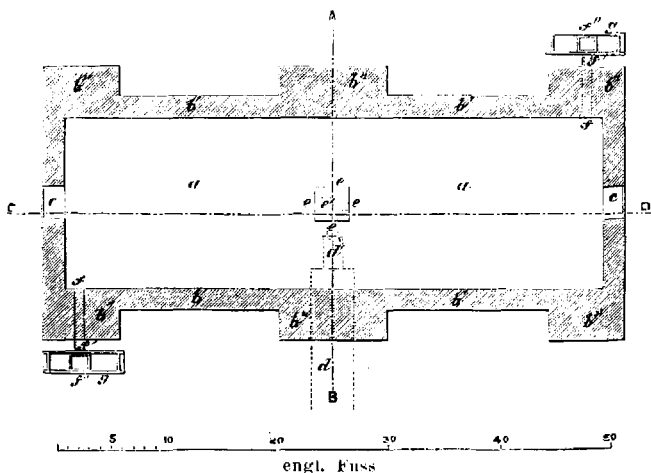


Fig. 23.



dem Gewölbe *b* geschlossen, welches auf den von den Pfeilern *b''b''* gestützten Seitenwänden *b'b'* ruht. Der innere Raum wird so dicht wie nur immer

Fig. 24.



möglich anfangs durch die Eingänge *cc*, später durch die Oeffnungen *dd* mit Holz angefüllt, welche dann mit eisernen Thüren verschlossen und mit Thon verstrichen werden. Während des Verlaufs der Verkohlung ist überhaupt genau darauf zu sehen, dass die Luft durch die Seitenwände keinen Zutritt findet.

Der versenkte Gang *d* führt zur Feuerung *d'*, welche ohne Roste aus feuerfesten Steinen gebaut ist. Diese Feuerung *d'* steht durch vier unter der Eisenplatte *c'* herlaufende überdeckte Fische *cccc* mit dem Innern des Ofens in Verbindung. Auf diese Weise gehen die Verbrennungsgase der Feuerung unmittelbar durch das Kohlholz und entweichen mit den flüchtigen Verkohlungsproducten desselben durch die zwei kleinen Oeffnungen *f* an gegenüberstehenden Ecken des Ofens. Von diesen Oeffnungen des Ofens führen die eisernen Röhren *f''f''* von unten in die Abzugskamine *f''f''*; mittelst an dieser Stelle angebrachter Schieber von Holz, welche in den hölzernen mit Wasser gefüllten Trögen *gg* stehen, kann alle Verbindung zwischen Ofen und Abzugskamin gesperrt werden. In eben diese Tröge nimmt der Theer vermöge einer leichten Neigung der Ofensohle seinen Abzug. Bei gehörigem Schluss derjenigen Ofentheile, welche überhaupt geschlossen sein sollen, hat die Leitung der Verkohlung keine Schwierigkeit. Nach ihrer Beendigung wird die Feuerung mit Eisenplatten verdeckt und vermauert, die Abzugskamine werden geschlossen und der Ofen wird bis zur Abkühlung stehen gelassen.

**Ergebnisse des Betriebs der Ofenverkohlung auf der Hütte zu Dalfors.**

Datum	Beschickung			Verkohlung			Abkühlung	Ziehen der Kohlen			Im Ganzen verbraucht								Hauptresultat			
	Zeit		Schichten	Zeit		Schichten		Zeit		Schichten	Zeit	Schichten per			Geld in Summe		Holz in Cubikfuss			Ausbringen in Cbf.	Zu 1 Cbf. Kohle sind erforderlich Cbf. Holz	Löhne für 100 Cbf. Holzkohle in Kr.
	Tag und Nacht	Mann		Tag und Nacht	Mann			Tag und Nacht	Mann			Tag und Nacht	Mann zu 45 Kr.	Mann zu 30 Kr.			Pferd zu 58 1/2 Kr.	Fl.	Kr.			
		Pferd	Pferd		Pferd	Pferd			Pferd	Pferd												
Nov. 1859	1,75	19	—	12,88	25,75	—	14,56	1	6	2	30,14	50,75	—	2	36	27	1152	6600	7752	6098	1,27	36
Mai 1860	2,00	21	4	16,0	32,00	—	37,00	1	6	2	56,00	43,00	16	6	47	18	1440	6600	8040	5644	1,24	40

Oefen wie in Dalfors sind übrigens nur in wenigen Gegenden anwendbar, wo sich das Holz von ausgedehnten Forsten bequem durch Triften an einen Punkt zusammenbringen lässt.

**Ausbeute an Kohle.** Die Ausbeute an Kohle aus dem Holze hängt von der Art des Holzes, von seinem Alter und Trockenheitszustande, vor allen Dingen aber und am meisten von dem Köhler ab. Man pflegt die Ausbeute in der Ausübung gewöhnlich dem Maasse, nicht dem Gewichte nach zu bestimmen; das letztere würde ohnehin bei dem sehr schwankenden Wassergehalte des Holzes einen sehr unsichern Anhalt gewähren.— Was die Angaben der Ausbeute nach dem Gewicht anbelangt, so kann diese auf sehr verschiedene Weise (ein Schriftsteller unterscheidet deren sechs) gefasst werden. Gewöhnlich fusst sie auf der Vergleichung des Volums des regelrecht aufgeklafferten Holzes mit dem landesüblichen Kohlenmaass, wobei natürlich die Zwischenräume zwischen den Kohlenstücken einbegriffen sind. Im Folgenden ist unter Ausbeute nach Volum stets diese Beziehung zu verstehen. Statt dieser kann man auch das Volum des Holzes ohne Zwischenräume, also den sogenannten Derbgehalt des Holzes, mit jenem Maass der Kohle einschliesslich der Zwischenräume vergleichen. Was jene Zwischenräume betrifft, so hängen sie sehr von der forstmässigen Qualität und der schlichten Beschaffenheit desselben ab, und sind z. B. bei Prügelholz grösser als bei Scheitholz. Man kann nach Scheerer annehmen z. B. bei ungespaltenen Stammabschnitten 30 Proc., bei gespaltenen Scheiten 40, 50, selbst 52 Proc. des Gesamtvolums. Anderwärts, zu Hiflau in Steiermark <sup>1)</sup>, rechnet man nur 25 Proc. Zwischenräume des Holzes und 36 Proc. der Kohle. Eine dritte Art von Angabe über das Ausbringen bestimmt das Verhältniss des Holzvolums zu dem Kohlenvolum nach dem Derbgehalt beider, d. h. die Zwischenräume auf beiden Seiten abgerechnet. Diese verschiedenen Begriffe von Volumausbeute sollten, um Verwirrung zu vermeiden, stets auseinander gehalten werden.

Nach dem Volum. af Uhr <sup>2)</sup> bestimmt die mittlere Ausbeute an Kohle aus dem Holze von *Pinus picea* und *Abies excelsa* zu 50,5 im geringsten, zu 63,2 im Mittel- und zu 75 Proc. des Volums zum höchsten Werth. Ein Vergleich zwischen liegenden und stehenden Meilern gab 75 Proc. für jene, 67 Proc. für diese; in der Regel aber ist die Ausbeute nicht so hoch und stellt sich etwa nur auf 60 bis 65 Proc. <sup>3)</sup>. — In Oberschlesien <sup>4)</sup> erhielt man 52,6 Proc., auch wohl 60 Proc. Kohle von Scheitholz, 42,7 Proc. von Prügel- und 49,5 Proc. von Stockholz. Nach Lampadius <sup>5)</sup> soll die Ausbeute sogar im sächsischen Erzgebirge von Scheitholz (*pinus picea*) in Meilern die Höhe von 80 Proc. erreichen, was übrigens der Bestätigung bedarf. — Bei der Haufenverkohlung erhielt man zu Hiflau <sup>6)</sup> in Steiermark von Nadelholz 76,8 Proc. grobe gute, 2,7 Proc. kleine, also 79,5 Proc. Kohlen zusammengenommen, während an demselben

<sup>1)</sup> Annal. des Mines [3.] T. VII, p. 6. — <sup>2)</sup> af Uhr, Anleitung zur vortheilhaften Verkohlung etc. Deutsch von Blumhof. Giessen. 1820. — <sup>3)</sup> Durocher, Annal. des Mines [5.] T. XIX, p. 363. — <sup>4)</sup> Wittwer, Karsten's Archiv, Bd. II, S. 24. 293. <sup>5)</sup> Lampadius, Hüttenkunde. 1827. S. 48. — <sup>6)</sup> Annal. des Mines [3.] T. VII, p. 6.

Orte die Ausbeute in runden Meilern zu 86,2 Proc. angegeben wird. Nach einigen Angaben soll das Volum der gewonnenen Kohle dasjenige des Holzes übersteigen, selbst bis zu dem Betrage von 28 Proc. So sehr bedeutende Abweichungen wie in diesen Angaben beruhen sicher nicht allein in den oben angedeuteten Verhältnissen, sondern in der Art der Messung selbst. Wahrscheinlich hat man in vielen Fällen für das Volum des Holzes den Cubikinhalt des Meilers genommen, worin das Holz weit weniger dicht sitzt als im Klaffer. Ebenso werden die Kohlen einen gegebenen Raum sehr ungleich erfüllen, je nachdem sie aus grossen oder kleinen Stücken bestehen, oder bei der Verkohlung mehr oder weniger zerklüftet, wie bei feuchtem Holz zuweilen der Fall. Wenn man genau gehen wollte, so müsste man, wie Karsten will, die Zwischenräume von Holz und Kohle durch Einschütten von Sand bestimmen. Unzweifelhaft feststeht, dass das Holz nach allen Dimensionen bei der Verkohlung schwindet (in der Länge z. B. 11 bis 12 Proc.<sup>1)</sup>, junges Holz mehr wie Stammholz, Nadelholz weniger wie Laubholz, von diesem die harten mehr als die weichen. Junges Nadelholz verliert 46 bis 47 Proc., altes 44 $\frac{1}{2}$  Proc., junges Laubholz 52, altes etwa 50 Proc. des Volums nach dem Derbgehalt ohne Zwischenräume. Es ist in demselben Sinne als eine gute Ausbeute anzusehen, wenn man von Nadelholz 55, von Laubholz 48 Proc. Kohle vom Derbgehalt bekommt<sup>2)</sup>.

Nach dem Gewicht. Auch hier lässt die Uebereinstimmung und die Vergleichbarkeit der Resultate von verschiedenen Autoren aus mancherlei Ursachen viel zu wünschen übrig. Man kann etwa 15 Proc. als die untere und 28 Proc. als die obere Grenze der Gewichtsausbeute betrachten. Im Norden von Frankreich hat man aus runden Meilern von 60 bis 90 Cubikmeter 17 bis 21,33 Gewichtsprocente<sup>3)</sup> von Buche, Eiche, Pappel, Weide und Hainbuche erhalten; auch rechnet man in Frankreich überhaupt bei geübten Köhlern auf 19 Proc.<sup>4)</sup>. In Belgien erhielt man von 15- bis 20jährigem Holz 15 bis 17 Proc., bei recht langsamer Verkohlung 20 bis 22 Proc., aus hartem und weichem Holze gemischt<sup>5)</sup>. In Schweden geht die Ausbeute von *Pinus sylvestris* und *picea* von 20 Proc. bis 28 Proc.<sup>6)</sup> hinauf, doch sieht man 22 Proc.<sup>7)</sup> bereits als ein gutes Ausbringen an. Als Durchschnitt (von 26 genauen Beobachtungen) kann man nach Scheerer von 19 $\frac{1}{2}$  bis zu 28 Proc. und lassen sich im Mittel 22 Proc. annehmen. Lampadius<sup>8)</sup> erhielt von *Pinus picea* in von aussen geheizten eisernen Gefässen 27 Proc. In einer Holzessigfabrik, wo man vorwiegend Eiche gemischt mit Buche, Esche u. s. w. in 3 Fuss 6 Zoll weiten und 5 Fuss langen Retorten destillirt, gewann man nach

1) Nur die Rinde vermehrt ihr Volum bei der Verkohlung nach Karsten. Eisenhüttenkunde Bd. II, S. 267. — 2) Ebendasselbst. Bd. II, S. 268. — 3) Sauvage, Annal. des Mines [3] T. XI, p. 359. — 4) Flachet, Traité de la fabrication de la fonte. T. I. p. 112. — 5) Valerius, Théorie et pratique de la fabrication de la fonte. 1851. p. 232. — 6) Ebendasselbst. — 7) Karsten, Eisenhüttenkunde. Bd. II. S. 286. — 8) Lampadius, Grundr. allgem. Hüttenkunde. 1827. S. 48.

C. B. Hambly im Durchschnitt von Beobachtungen, die sich über 6000 Ctr. Holz erstrecken, 25 bis 27 Proc. Kohle.

Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute. Aus nachstehenden Versuchen von Karsten <sup>1)</sup> geht hervor, dass die Kohlenausbeute um so grösser ist, je langsamer der Gang oder, was dasselbe sagen will, je niedriger die Temperatur der Verkohlung.

100 Gewichtstheile Holz gaben Kohlen Gewichtstheile	Gang der Verkohlung	
	rasch	langsam
Eiche, jung . . . . .	16,54	25,60
„ alt . . . . .	15,91	25,71
Buche ( <i>Fag. sylvat.</i> ) jung . . . . .	14,87	25,87
„ „ „ alt . . . . .	14,15	26,15
Hainbuche ( <i>Carp. betul.</i> ) jung . . . . .	13,12	25,22
„ „ „ alt . . . . .	13,65	26,45
Erle ( <i>Alnus glutinosa</i> ) jung . . . . .	14,45	25,65
„ „ „ alt . . . . .	15,30	25,65
Birke, jung . . . . .	13,05	25,05
„ alt . . . . .	12,20	24,70
„ über 100jährig, gesund . . . . .	12,15	25,10
Fichte ( <i>Pinus picea</i> ) jung . . . . .	14,25	25,25
„ „ alt . . . . .	14,05	25,00
Edeltanne ( <i>Abies excelsa</i> ) jung . . . . .	16,22	27,72
„ „ alt . . . . .	15,35	24,75
Kiefer ( <i>Pinus sylvestris</i> ) jung . . . . .	15,52	26,07
„ „ alt . . . . .	13,75	25,95
Linde ( <i>Tilia europaea</i> ) . . . . .	13,33	24,60
Kornstroh . . . . .	13,40	24,60
Farren, trocken . . . . .	17,00	27,95
Schilf . . . . .	14,65	26,45
Mittel . . . . .	14,42	25,69

Diese Versuche, welche mit gut getrocknetem Holze angestellt sind, fanden ihre Bestätigung in den Beobachtungen von Violette <sup>2)</sup>. Ebelmen <sup>3)</sup> fand, dass unter gleichen Umständen trocknes Holz eine höhere Ausbeute als grünes giebt, und zwar in stärkerem Verhältniss als dem Trockenheitszustande entspricht. Er fand ferner, dass unter ganz gleichen Umständen (Art des Holzes, Trockenheitszustand, Destillationsgefässe etc.) die Ausbeute mit der Quantität des Kohlholzes wächst.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Versuche über das Ausbringen an Holzkohlen der verschiedenen Holzsorten von Bescho-

<sup>1)</sup> System der Metallurgie. Bd. III, S. 34. — <sup>2)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXXII, p. 315. 1851. — <sup>3)</sup> Recueil des Trav. Scientif. T. II, p. 178.



ren<sup>1)</sup>, welche derselbe unter seiner unmittelbaren Leitung in stehenden Meilern von 2 bis 3 Stockwerken angestellt.

Nr.		Kohlenausbeute		
		von 100 Gewichtsthln. Holz	von 100 Cbf. Holz. Waldmaass	von 100 Cbf. Holz. Derbes Maass
1.	Eiche . . . . .	21,3	71,8	98,7
2.	Desgl. . . . .	23,4	74,3	102,0
3.	Buche . . . . .	22,7	73,0	100,3
4.	Birke . . . . .	20,9	68,5	94,2
5.	Hainbuche . . . . .	20,6	57,2	78,6
6.	Kiefer . . . . .	25,0	63,6	87,1
	Mittel . . .	22,3	68,2	93,6

Das Eichen- und Buchenholz waren von 150- bis 200jährigen, Birke und Weissbuche von 50- bis 60jährigen und das Fichtenholz von 60- bis 80jährigen Stämmen. Aus derselben Versuchsreihe giebt die nachfolgende Zusammenstellung eine vergleichende Uebersicht über das Verhältniss der Dauer der Verkohlung zur Quantität des Kohlholzes.

Nr.	Verkohlungsdauer			Pfundes preussisch			
	angezündet am	gar am	zusammen Tage	Kohlholz	zum Füllen erforderliches Holz	Kohlholz abzüglich des Füllholzes	Kohlenausbringen
1	Sept. 4	Sept. 16	13	68035	120	67915	14467
2	„ 7	„ 20	14	67595	205	67390	15801
3	„ 1	„ 12	12	47685	102	47583	10783
4	Aug. 30	„ 12	14	47630	—	47630	9976
5	„ 7	Aug. 17	11	52470	80	52390	10780
6	Sept. 27	Oct. 15	19	55660	1983 *)	53677	13435

\*) Darunter eine grosse Menge Brände.

Bei dem Versuche Nr. 6 war das Wetter ungünstig und wegen der losen, trocknen Beschaffenheit drang etwas zu viel Luft in den Meiler. Die hohe Ausbeute bei diesem Versuche ist die Folge von der grössern Trockenheit des Holzes gegen die vorhergehenden Versuche. Umgekehrt war es bei Nr. 5 entschieden feuchter. Das Volum des Holzes nach Wald-

<sup>1)</sup> Bergwerksfreund. 1840; Bd. III, S. 1.

maass war zwischen 1149 bis 2025 rheinischen Cubikfuss, dem Derbgehalt nach zwischen 836,02 und 1476,77 Cubikfuss.

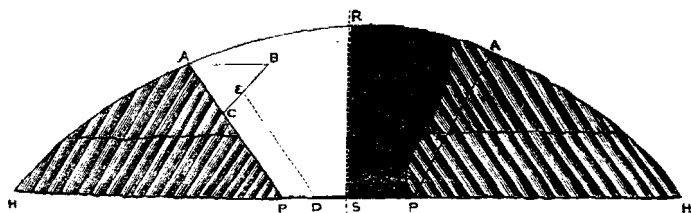
**Praktische Gesichtspunkte.** Bei der Verkohlung ist zunächst die Beschaffenheit des Holzes zu berücksichtigen. Das Holz soll weder zu alt noch zu jung, stets ausser dem Safttrieb im Winter gefällt und womöglich einige Monate abgeborckt an der Luft getrocknet sein. Die Erfahrung lehrt, dass nicht das feuchte, aber auch nicht das stark ausgetrocknete Holz das beste ist. Im letzten Falle schreitet die Verkohlung gern allzurash voran, und findet Abbrand statt, wenn man die Meiler nicht sehr niedrig und die Decke sehr stark macht. Bei sehr feuchtem Holze ist die Kohlung sehr langsam, man hat beim Schwitzen oft die Decke wegzunehmen oder zu verdünnen, um des Dampfes Herr zu werden, und verliert so an Arbeit und Zeit, aber die Kohle ist gesunder und von besserer Qualität<sup>1)</sup>. Gestocktes, faules oder wurmstichiges Holz giebt zu metallurgischen Zwecken unbrauchbare Kohle. Langer Aufenthalt im Wasser (oder mangelhafter Schutz vor dem Regen), länger als etwa 14 Tage, schadet der Güte des Kohlholzes<sup>2)</sup>. Die Kohlstätte sollte bei leichtem Boden, um Abbrand zu vermeiden, möglichst dicht gemacht und mit Kohlenlösch überfahren werden. Auch Thonboden kann durch seine Schwindung in der Hitze, indem er Risse zieht, einen schädlichen Luftzug bedingen. Ist man genöthigt auf nassem Boden zu verkohlen, so legt man zuerst eine Art Rost von Holz und überdeckt diesen mit Erde zur Meilerstätte. Der Meiler sollte stets auf einer gegen den Wind geschützten Stelle errichtet oder erforderlichen Falls durch Windschirme aus Reisig, Farren, Schilf etc. geschützt werden, wenn man ungleichmässigen Gang vermeiden will. Wo sich hohle Räume in dem Meiler während der Verkohlung bilden, geben sich diese durch den Klang beim Anschlagen durch den Wahrhammer zu erkennen, und müssen sogleich durch Füllen beseitigt werden. — Sehr grosse Meiler sind zuletzt zu schwer zu überwachen und übersteigen die Kräfte des Köhlers; sehr kleine sind für Zeit und Mühe zu wenig lohnend. Man hat Meiler von 10 bis 50 Fuss Durchmesser der Meilerstätte, am gewöhnlichsten zwischen 20 bis 30 Fuss, bei einer Höhe, welche dem dritten Theil bis der Hälfte des Durchmessers gleichkommt. Erfahrungsmässig bedarf man auf gleichviel Erz und Zuschlag im Hohofen, weniger abgelagerte als frische Kohle<sup>3)</sup>; sie sollte daher stets vor dem Gebrauch einige Monate unter Dach liegen.

**Theorie der Holzverkohlung.** Schon aus der Leitung des Verkohlungsprocesses geht hervor, dass sich das Feuer von der Haube nach dem Fuss und von der Mitte nach dem Umfang verbreitet. Ebelmen<sup>4)</sup> hat dies experimentell untersucht. Ein Meiler von 30 Cubikmeter

<sup>1)</sup> Helmetst, in Erdm. Journ. f. prakt. Chem. Bd. IV, S. 230. — <sup>2)</sup> Af Uhr a. a. O. S. 11. — <sup>3)</sup> Karsten, System der Metallurgie Bd. III, S. 45. — <sup>4)</sup> Rec. Trav. Scientif. T. II, p. 104 ff.

Inhalt aus Eichen-, Buchen- und Tannenholz in Scheiten von  $0,70^m$  Länge wurde in der üblichen Weise errichtet, in der Mitte ein kaminartiger Quandel von gleicher Höhe mit dem Meiler und  $0,25^m$  weit und um diesen herum das Holz in drei Schichten übereinander, das stärkere Holz in die Mitte, das kleinere aussen hin. Die Decke war wie gewöhnlich, der Durchmesser 7 und die Höhe 2 Meter. Das Anzünden geschah in der Frühe durch Eintragen von Kohlengluth in den Quandel, welchen man einige Stunden offen liess. Zugleich brachte man Räume um den Fuss herum an, welche während der ganzen Verkohlung offen blieben. Nachdem das Feuer gehörig gegriffen, stürzte man in den Quandel kleines Holz und schloss ihn ab, nur am Abend und am nächsten Morgen füllte man den am Abend durch das Niederbrennen im Quandel entstandenen Raum mit Löschholz nach. Im Laufe des folgenden Tages gab man dem Meiler Räume in der Haube und nachdem der Rauch angefangen hatte gar zu gehen, eine neue Reihe 20 bis 25 Centimeter tiefer; am dritten Tage, als die untersten Räume  $1,20^m$  über dem Boden standen, trug man den Meiler zur Hälfte ab und löschte ihn mit Wasser, worauf der Stand der Verkohlung sich wie in der beistehenden Fig. 25 darstellte. Der

Fig. 25.

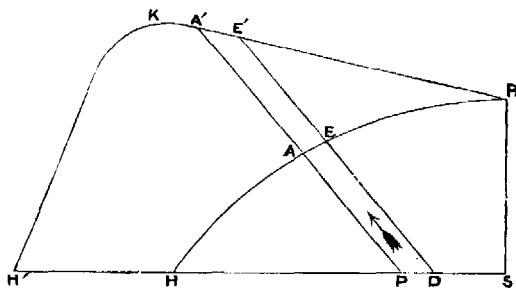


bereits verkohlte Theil des Holzes nahm die Mitte des Meilers in Gestalt eines abgestutzten Kegels ein, wie ihn die Fläche  $ARSP$  bei ihrer Umdrehung um die Achse  $RS$  als Umdrehungskörper erzeugen würde. Im Uebrigen schien das Holz unverändert, nur schwarz von Theer, aber, wie der Querschnitt mit der Säge zeigte, kaum ausgetrocknet. Der grösste Theil der Kohle in dem Raume  $ARSP$  bildete einen Haufen unregelmässig auf einander liegender Stücke, welche nicht als Verlängerung der unverkohlten Scheiten erschienen. Nur in dem Raume, welcher der Fläche  $ABEDP$  rings um die Achse  $RS$  herum entspricht, hängt Holz und Kohle noch zusammen. Der Abstand zwischen der äussern Grenze  $AP$  und der innern  $ED$  betrug 10 bis 15 Centimeter. An jedem Holzscheite in der Linie  $AP$  war der Uebergang von rohem Holz durch eine dazwischen liegende Schicht braunes, halbverkohltes Holz von 7 bis 8 Centimeter bezeichnet. Die Schwindung bei diesem Uebergange war sehr beträchtlich. Hätte man die Verkohlung ohne Unterbrechung zu Ende geführt, so würde der Winkel  $HDE$  fortwährend bis zum Zusammenfallen der Linien  $DE$  und  $HD$  kleiner geworden, also die Verkohlung durch fortwährende Abstufung des Kegels in der Mitte zum Abschluss gekommen

sein. Die Luft nimmt ihren Eintritt am Fusse des Meilers und sucht ihren Weg nach  $AP$ , während die flüchtigen Producte aus den Räumen um  $AB$  austreten. Bei der starken Schwindung des Holzes müssen die Zwischenräume zwischen dem verkohlten Theile weit grösser sein, als in dem unverkohlten, und daher der erstere losbrechen und unregelmässig zusammenfallen; daraus folgt zu gleicher Zeit, dass die Luft vorzugsweise in dem Raume  $CEDP$  circulirt, weil sie in diesem am wenigsten Widerstand findet, und derselbe mit den Raumlöchern communicirt.

Bei der Haufenverkohlung gehen die Dinge in ähnlicher Weise vor sich. Wenn in der Fig. 26  $RHS$  die linke Hälfte von dem Durchschnitt

Fig. 26.



eines runden Meilers (etwa Fig. 9 auf S. 129) und  $RKH'S$  den Durchschnitt eines Haufens vorstellt, so geht bei dem runden Meiler die Verkohlung von der Linie  $RS$  aus und verbreitet sich nach dem Umfange und abwärts nach der Linie  $ED$ . Gesetzt, das Holz innerhalb  $REDS$

sei bereits verkohlt, und innerhalb  $EAPD$  in Kohlung begriffen, so wird die vorherrschende Bewegung der Luft nach der Richtung des Pfeils gehen, welche Richtung bei dem Haufen sicherlich die gleiche ist, nur entweicht bei dem letztern der Rauch durch Räume, welche in einer Reihe auf der Höhe des Punktes  $A'$ , statt wie bei dem runden Meiler in einem Kreise auf der Höhe von  $A$  liegen.

Nach Ebelmen's Ansicht stammt die Hitze, unter deren Einflusse die Verkohlung stattfindet, nicht von der Verbrennung der flüchtigen Producte, sondern von der Verbrennung der gebildeten Kohle. Er analysirte die aus den Räumen austretenden flüchtigen Producte in verschiedenen Stadien des Processes und verglich sie mit denen von der Verkohlung in geschlossenen Gefässen. Bei der Meilerverkohlung enthalten die permanenten Gase natürlich den gesamten Stickstoff des Luftquantums, welches zur Unterhaltung der Verkohlung von aussen hinzuge treten, nebst der ihrem Sauerstoffgehalte entsprechenden Kohlensäure, vorausgesetzt, dass nur solche durch Verbrennung der gebildeten Kohle mit der Luft entsteht. Zieht man nun von der Summe dieser permanenten Gase sämtlichen Stickstoff ab, und so viel Kohlensäure, als dem Sauerstoff entspricht, welchen der Stickstoff in der atmosphärischen Luft mit sich führt, so bleibt ein Rest, dessen Zusammensetzung derjenigen der permanenten Gase von der Verkohlung in geschlossenen Gefässen ziemlich nahe kommt. Folgendes ist die Uebersicht der von Ebelmen analysirten Gase:

## Zusammensetzung der permanenten Gase in 100 Thln.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kohlensäure . . . .	25,57	26,68	27,23	25,89	28,34	21,26	23,51	23,28	23,08
Kohlenoxyd . . . .	8,68	9,25	7,67	9,33	15,17	5,18	5,00	5,88	6,04
Wasserstoff . . . .	9,13	10,67	11,64	9,28	8,87	8,84	4,89	13,53	14,11
Stickstoff . . . .	56,62	53,40	53,46	55,50	47,62	64,72	66,60	57,31	55,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zusammensetzung dieser Gase in 100 Theilen nach Abzug des Stickstoffs und der ihm als Luftbestandtheil correspondirenden Kohlensäure.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kohlensäure . . . .	37,5	38,8	40,3	37,8	39,7	23,5	37,8	29,8	29,6
Kohlenoxyd . . . .	30,4	28,4	23,6	31,2	38,0	28,2	31,4	21,2	21,1
Wasserstoff . . . .	32,1	32,8	36,1	31,0	22,3	48,3	30,2	49,0	49,3
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nr. 1. Gas aus einem Raume in  $\frac{1}{3}$  der Meilerhöhe; zwei Tage nach dem Anzünden. Meiler 60 Cubikmeter; Probe genommen 6 Stunden nach dem Oeffnen des Raumes bei Austritt von dickem, weissem Rauch. Das Quecksilberthermometer, 8 Minuten auf 0,1<sup>m</sup> Tiefe eingesenkt, zeigt 260° C.

Nr. 2. Aus einem 1 Stunde früher geöffneten Raume desselben Meilers 24 Stunden nach der Probe Nr. 1 bei dichtem, weissem Rauch entnommen.

Nr. 3. 24 Stunden nach Nr. 2 aus demselben Meiler und zwar aus einem Raume 0,60<sup>m</sup> über dem Boden; 1 Stunde früher geöffnet; viel weisser Rauch, Temperatur 230° C.

Nr. 4. Aus dem Raume eines andern Meilers von 35 Cubikmeter, 0,6<sup>m</sup> vom Boden, 4 Tage nach dem Anzünden; viel dichter, weisser Rauch.

Nr. 5. Wie Nr. 4. 0,3<sup>m</sup> vom Boden, 18 Stunden vor der Gare.

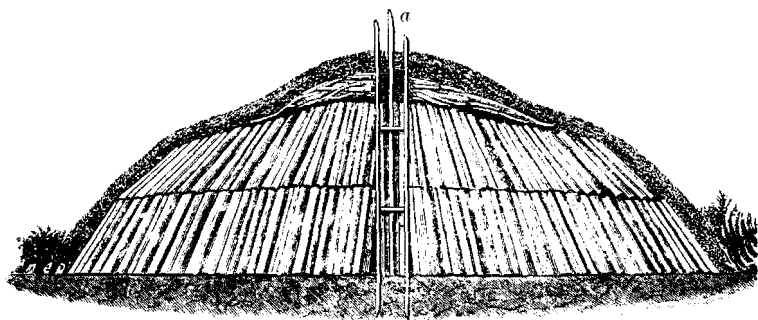
Nr. 6. Anderer Meiler; Raum 0,60<sup>m</sup> vom Boden, 36 Stunden vor der Gare. Rauch dünn, durchsichtig, bläulich.

Nr. 7. Meiler wie Nr. 1, 18 Stunden später; Raum 0,3<sup>m</sup> unter dem von Nr. 1, und 4 Stunden früher geöffnet; Rauch weiss, nicht sehr dicht.

Nr. 8. Aus demselben Raume wie Nr. 7, 5 Stunden später. Rauch klar und leicht; Temperatur 250° C.

Nr. 9. Von demselben Meiler wie Nr. 8, 24 Stunden später; Rauch leicht, sehr durchsichtig, bläulich; Bau der Meiler in vorstehenden Versuchen wie Fig. 27. S. S. 129 ff.

Fig. 27.



Zusammensetzung der permanenten Gase bei der Verkohlung in geschlossenen Gefässen:

	10.	11.
Kohlensäure . . . . .	44,9	29,2
Kohlenoxyd . . . . .	36,8	24,9
Wasserstoff . . . . .	16,8	44,2
Stickstoff (Verlust) . . .	1,5	1,7
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Zur Destillation diente eine kleine, eiserne Retorte bei der Kirschrothglühhitze.

Nr. 10.  $\frac{1}{2}$  Stunde nach der Füllung der Retorte; dicker, weisser, beissender, nicht brennbarer Rauch.

Nr. 11.  $1\frac{1}{2}$  Stunden nach dem Anfange; entzündete sich von selbst und brannte mit blauer Flamme.

Wie man sieht, nimmt bei beiden Arten der Holzverkohlung gegen Ende des Processes der Wasserstoff stark zu, Kohlenoxyd und Kohlensäure stark ab, und sind die zuletzt entwickelten Gase ziemlich ähnlicher Zusammensetzung.

Ebelmen machte drei Bestimmungen von dem verdichtbaren Theile der flüchtigen Verkohlungsproducte und von denen der Retorte. Sie betrugen auf 1 Liter (bei 0° und 0,760<sup>m</sup> Bar.) in Grammen:

Im Meiler	In der Retorte
1. 0,987	4. 2,812
2. 1,068	—
3. 0,531	—

Nr. 1. Von einem Raume 1<sup>m</sup> über dem Boden eine Stunde zuvor geöffnet; Rauch dicht und weiss.

Nr. 2. Von einem Raume der gleichen Höhe, 45 Minuten später.

Nr. 3. Raum 1<sup>m</sup> über dem Boden; Rauch dünn, bläulich; Kohlung an diesem Theile des Meilers sehr vorgeschritten.

Nr. 4. Unmittelbar nach der Gasprobe Nr. 11 (vor. Seite) aufgesammelt.

Eine richtige Vergleichung der Resultate der Verkohlung in Meilern und Retorten setzt eigentlich voraus, dass die Proben gleichen Stadien des Processes entsprechen. In diesem Sinne nimmt Ebelmen das Mittel der fünf ersten Analysen der permanenten Gase und das Mittel der zwei ersten Bestimmungen der verdichtbaren, flüchtigen Producte, und vergleicht sie wie folgt:

	Im Meiler	In der Retorte
Kohlensäure . . . . .	39,0	Mittel aus { 37,5
Kohlenoxyd . . . . .	30,6	den Nummern { 30,8
Wasserstoff . . . . .	30,4	10 und 11 { 30,5
	100,0	100,0
Gewicht der verdichtbaren Producte in 1 Litre obiger Gase*) . . . . .	3,142 Grm.	2,812 Grm.

\*) Bei 0<sup>o</sup> und 0,760<sup>m</sup> Bar.; nach Abzug des Stickstoffs und der ihm als Luftbestandtheil entsprechenden Kohlensäure.

Nach diesen Daten scheint die mittlere Zusammensetzung der permanenten Gase in Meilern und Retorten zwar nicht identisch, doch ähnlich. Dieser Aehnlichkeit liegt jedoch das Mittel aus zwei besonders hinsichtlich des Wasserstoffs sehr unähnlichen Analysen (10 und 11) zu Grunde, und kann insofern die Richtigkeit des Ebelmen'schen Satzes — wonach die Verkohlungshitze nur aus der Verbrennung der Kohle und nicht der flüchtigen Theile hervorgeht — in Frage gestellt werden. Die Vergleichung der verdichtbaren Producte giebt keine bessere Stütze ab, denn sie bedürften auch bei besserer Uebereinstimmung weiterer Bestätigung.

Auch die Methode der Analyse in Ebelmen's Versuchen ist anfechtbar. Er leitet die Gase über glühendes Kupferoxyd, und wiegt die Producte wie bei der organischen Analyse, so dass den in den Gasen der trocknen Destillation stets enthaltenen Kohlenwasserstoffen keine Rechnung getragen ist. So giebt z. B. das Holz, welches sich bei der Siedhitze des Quecksilbers zersetzt, abgesehen von etwa 5 Proc. beigemengter atmosphärischer Luft:

Kohlensäure . . . . .	54,5
Kohlenoxyd . . . . .	33,8
Sumpfgas . . . . .	6,6

Bei höherer Zersetzungstemperatur enthalten die Producte, wie Pettenkofer gezeigt, reichlich ölbildendes Gas; in der That ergab Leuchtgas aus Holz:

Kohlensäure . . . . .	18 bis 25 Proc.
Kohlenoxyd . . . . .	40 „ 50 „
Wasserstoff . . . . .	14 „ 17 „
Sumpfgas . . . . .	8 „ 12 „
Ölbildendes Gas . . . . .	6 „ 7 „

Die flüchtigen Producte, verdichtbare wie permanente, sind bei verschiedenen Hölzern im Wesentlichen nicht verschieden.

Wie schon oben Seite 127 gezeigt, enthält die Kohle in ihrer Zusammensetzung stets Wasserstoff in bestimmbarer Menge, und man sieht nicht ein, warum bei der Holzverkohlung nur der Kohlenstoff und nicht auch dieser Wasserstoff verbrennen soll. Ein Einwurf, den Ebelmen<sup>1)</sup> zwar berührt, aber nicht von hinreichendem Belang erachtet hat.

Auch wenn man auf die Voraussetzung Ebelmen's eingeht, wonach die Gase aus Meilern und Retorten nach Abzug des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, wie oben, identisch sein sollen, so folgt doch keineswegs, wie schon Scheerer<sup>2)</sup> richtig bemerkt, dass die Hitze in den Kohlenmeilern ausschliesslich von der Verbrennung der Kohle abstammt, denn die Richtigkeit dieses Schlusses verlangt ausserdem auch Gleichheit der verdichtbaren Flüssigkeiten auf beiden Seiten. Aber es ist eine handgreifliche Unmöglichkeit, alle flüssigen Producte von einem Meiler wie von einer Retorte zu sammeln, und dass aus dem Vergleich dieser Producte und der permanenten Gase der Meiler (nach Abzug von Stickstoff und Kohlensäure wie oben) kein bündiger Schluss gezogen werden kann, geht aus Ebelmen's eigenen Beobachtungen hervor, wonach das Holz überall mit Theer überzogen war. Wenn es auch wahrscheinlich ist, dass in beiden Fällen gleichviel Theer gebildet wird, so ermangelt doch jeder Beweis, ob nicht ein Theil des gebildeten Theers in den Meilern nachträglich verbrennt, wobei viel Hitze entwickelt werden mag. In diesem Sinne discutirt Scheerer die Frage und sucht klar zu machen, wie man sich bei der Annahme, dass in den Meilern die flüchtigen Producte theilweise verbrennen, die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der permanenten Gase (nach den mehrbezeichneten Abzügen) vorzustellen hat. Angenommen, dass das Verhältniss zwischen gasförmigen und flüchtigen Producten im Augenblick ihrer Entstehung bei Meilern und Retorten gleich sei, dass ein Theil der flüchtigen Producte bei den Meilern durch die atmosphärische Luft verbrenne und Kohlenwasserstoffe aus dem Spiel blieben, so würden folgende Producte dieser Verbrennung auftreten: Kohlensäure aus Kohlenoxyd, Wasser von Wasserstoff, endlich Kohlensäure und Wasser von

<sup>1)</sup> Recueil Trav. Scientif. 1855; T. II, p. 123. Anmerkung.

<sup>2)</sup> In seinem Lehrbuche der Metallurgie S. 251.



den Bestandtheilen des Theers. Es würde sich also der ursprüngliche Betrag von Kohlensäure und Wasser vermehren, und umgekehrt der von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Theer vermindern. Es ist ferner gewiss, dass ein Theil der anfänglich gebildeten Kohle wahrscheinlich zu Kohlensäure verbrennt, welche letztere zu der aus der Kohle selbst gebildeten hinzukommt. Bei der Berührung, in welche aller Wasserdampf und Kohlensäure in dem Meiler mit der glühenden Kohle kommen müssen, ist es undenkbar, dass nicht ein Theil von jenen in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff, von dieser in Kohlenoxyd sollte verwandelt worden sein. Es besteht daher von einer Seite Abnahme, von der andern Seite Zunahme an Kohlensäure, bei gleichzeitiger Vermehrung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Es erscheint daher nach allem dem, dass ein Theil der flüchtigen Producte verbrennt, unbeschadet der Uebereinstimmung der permanenten Gase, welche bei den Meilern reicher an Kohlensäure und arm an Theer sind.

Die Einwürfe Scheerer's gegen Ebelmen's Theorie, obwohl von innerer Wahrscheinlichkeit, haben nur den Werth von Conjecturen und ruhen auf Voraussetzungen, welche nicht experimentell erwiesen sind. Auch ist klar, dass, was durch die Verbrennung der Theerbestandtheile an Temperatur gewonnen wird, auf der andern Seite durch Reduction der Kohlensäure und des Wassers vermittelt der Kohle wieder verloren geht.

Endlich ist eine von Scheerer aufgestellte annähernde Berechnung der bei der Verkohlung entwickelten Verbrennungswärme, wonach nur etwa 3 Proc. Kohle verbrennen sollen, viel zu gewagt, um eine Frage zu entscheiden, die offenbar und nach Allem als eine offene zu behandeln ist.

**Kosten der Verkohlung in Meilern.** Als ein Beispiel über den bei der Verkohlung aufgehenden Arbeitslohn, welcher natürlich nach den Oertlichkeiten verschieden ist, mag eine Mittheilung von Andreas Grill (Juli 1861) von den Finspong-Eisenhütten in Schweden hier eine Stelle finden:

	Fl.	Kr.
1) Für Fällen des Holzes, Abästen und Spalten für 100 schwedische Cubikfuss Kohle . . . . .	—	19½
2) Transport des Holzes zur Meilerstätte mit Pferden . . . . .	—	20¼
3) Errichten und Bedecken des Meilers, Verkohlen und Löschen der Kohlen . . . . .	—	40½
Summa	1	20¼

Man rechnet den täglichen Arbeitsverdienst des Mannes zu 33 bis 36 Kr., eines Fuhrmanns mit einem Pferde zu 1 Fl. 30 Kr. täglich.

Die Verkohlung in Haufen stellt sich etwas weniger billig.

## Verkohlung des Torfs.

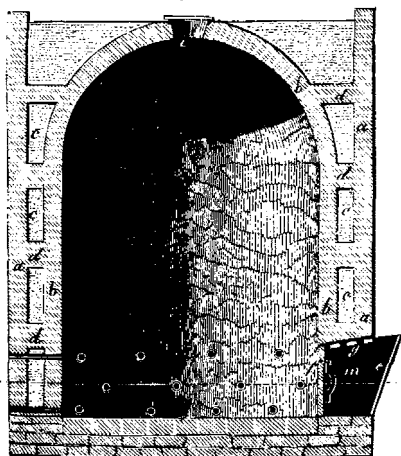
Schon seit lange ist die Aufmerksamkeit der Metallurgen auf die Torfkohle als Ersatzmittel der Holzkohle hingelenkt worden. Im Jahre 1727 erhielt William Fallowfield ein Patent auf die Anwendung der Torfkohle in Eisenhütten und schon vorher im Jahre 1712 erwähnt Carlowitz<sup>1)</sup> der Verkohlung des Torfs nach Art des Holzes in Meilern. Nach Vogel wurde die Verkohlung des Torfs im Jahre 1735 in grösserem Maassstabe in dem Harze für das dortige Hüttenwesen betrieben, scheiterte jedoch theilweise an der Liebe zum Hergebrachten, theilweise am Interesse der Waldbesitzer. Man ging sogar so weit, der Torfkohle einen nachtheiligen Einfluss auf das Eisen durch Entwicklung von sauren Dämpfen zuzuschreiben. Indessen scheint der geringe Eifer für die Einführung der Torfkohle auf mehr als blossem Vorurtheil zu beruhen. Begreiflicher Weise ist die Qualität der Torfkohle zunächst von der Qualität des Torfs abhängig; sie ist nothwendig leicht von leichtem, dicht von dichtem Torf, aber im Allgemeinen immer mehr oder weniger mürbe und geneigt, durch Druck zerknirscht zu werden. Dieser letzte Umstand erschwerte den Transport und würde hinreichen, die Torfkohle von dem Hohofenprocess auszuschliessen, wo sie die oft bedeutende Last der auf ihr ruhenden Gichten zu tragen hat. Die Torfkohlen gehören ihrem Heizvermögen nach unter die besten Brennstoffe, sind aber zu gleicher Zeit mit Eigenschaften begabt, welche ihre Anwendung in den meisten Fällen verbieten. Wenn 100 Pfund Torf mit 21 Pfund Aschengehalt durch Verkohlung 47 Pfund Ausbeute geben, so werden diese 47 Pfund Torfkohlen 21 Pfund Asche, d. i. 45 Proc. enthalten, welche theils durch ihre Menge, theils dadurch, dass sie in Fluss geräth und chemisch auf die zu erhitzenen Gegenstände einwirkt, die Arbeit, z. B. das Schmieden, hindert. Da die meisten Torfe reich an Asche sind, so muss diese Anhäufung in deren Kohlen doppelt beträchtlich sein und einen grossen Theil der Torfe von der Verkohlung ausschliessen. Indessen wirken die Verbesserungen in der Herstellung des Torfs nothwendig verbessernd auf die Torfkohle zurück, denn der dichtere und festere Torf liefert auch die bessere Torfkohle. Mit dem Zuwachs der Torfkohle an Festigkeit und Tragkraft ist aber eine sehr erhebliche Vermehrung der Gestehungskosten verbunden. Ob diese sich mit einer ausgedehnteren metallurgischen Anwendung in Einklang bringen lässt, ist eine noch unentschiedene Frage, mit welcher sich in den letzten Jahren die Metallurgen des Continents viel beschäftigt haben.

Die Beschreibung und Erörterung des Verfahrens der Torfverkohlung in Meilern und Oefen — wobei übrigens dieselben Grundsätze wie bei der Holzverkohlung gelten — bietet daher für die praktische Metallurgie zur Zeit ein mehr untergeordnetes Interesse. Man hat die Verkoh-

<sup>1)</sup> Nach Vogel, der Torf etc. S. 105.

lung in Meilern, als die weniger praktische, mehr und mehr zu Gunsten der Ofenverkohlung verlassen, von welcher einige Beispiele hier folgen mögen.

In der Gewehrfabrik zu Oberndorf in Württemberg hat man Verkohlungsöfen nach einer mehrjährigen Erfahrung für gut befunden, wie ein solcher in Fig. 28 abgebildet ist. Er hat die Gestalt eines stehenden Cylinders, oben mit einem Kugelgewölbe geschlossen, und bei 9 Fuss Höhe und  $5\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser im Lichten 189 Cubikfuss Inhalt. Der eigentliche Ofen *b* ist von einer zweiten Mauer, dem Mantel *aa*, umgeben, so dass ein Zwischenraum *cc* bleibt, welcher bis zur Höhe der Kuppel *i* mit Sand, als einem schlechten Wärmeleiter, ausgefüllt wird. Beide Mauern sind von Backstein, jede einzelne sowie der Raum *c* 15 Zoll dick, so dass die ganze Umfassung des Ofens 45 Zoll Stärke hat. *dd* sind



alle 3 Fuss seit und aufwärts überbundene Steine, um den beiden Mauern mehr Halt zu geben. Ueber der Sohle des Ofens liegen drei Reihen Zugöffnungen, eingemauerte Stücke von alten Flintenläufen, welche mit Flaschenstöpseln verstopft werden können. Die Thür zum Kohlenziehen ist durch die gusseiserne Platte *f* verschliessbar; das eiserne Thürgewand tritt nach aussen vor und kann nach vorn durch ein vorzuschiebendes tannees Brett *e* verschlossen werden, um alsdann den Raum *m* von oben durch *g* mit Sand zu füllen. Beim Einsetzen lässt man in der Achse des Ofens einen Canal zum Anzünden frei. Im Anfang sind die Einsatzöffnung *i* und die unteren Zuglöcher offen; sobald der Torf durch diese hellglühend erscheint, werden sie geschlossen und die oberen geöffnet. Wenn aller Rauch aufgehört hat, müssen alle Oeffnungen geschlossen, *m* mit Sand gefüllt und *i* fusshoch damit überdeckt sein, was etwa nach 40 bis 48 Stunden geschieht, worauf der Ofen 6 bis 7 Tage erkaltet. Damit keine Unterbrechung stattfindet, betreibt man mehrere solcher Oefen nebeneinander.

Bei den grossen Mooren Englands, Chatmoss und Bartonmoss, bedient man sich ausgemauelter Gruben nach Art der von Chabaussière, von 3 Meter Tiefe und 4 Meter Weite. Beim Füllen bildet man durch Aufstellen von Pfählen oder dergleichen, die man nachher vorsichtig herauszieht, Feuergassen. Eine Grube der Art fasst 3 bis 4 Wagenladungen und bedarf 24 bis 36 Stunden zum Abtreiben. Man rechnet

von leichtem Torf  $\frac{1}{4}$ , von mittlerem  $\frac{1}{3}$ , vom besten schwarzen Torf  $\frac{1}{2}$  an Kohle.

Bei dem grossen irländischen Moor, dem Bog of Allen, ist eine Verkohlungs-methode von eigenthümlicher Art eingeführt. Die Verkohlungs-öfen sind auf einem Schienenwege beweglich und befinden sich während der Verkohlung mitten in einem Stadel zum Torftrocknen, so dass die verlorene Wärme für letztern Zweck zu Gute gemacht wird. Die Oefen sind von Eisenblech in der Form einer abgestutzten Pyramide; den Boden bildet eine bewegliche, durchlochte, als Rost und Deckel dienende Blechplatte; an den Seiten sind die auf die Schienen passenden Rollen. Die Schienen laufen zu beiden Seiten einer ausgemauerten, mit Blech gefütterten Grube, welche durch Röhren nach Belieben unter Wasser gesetzt werden können. Jeder Stadel ist mit vier Gruben versehen, auf jede Grube kommen fünf Oefen zu stehen, deren Gichten mit Schornsteinen in Verbindung gesetzt werden, die in dem First des Stadels angebracht sind. Nach geschעהner Füllung entzündet man den Torf von unten, worauf der kräftige Zug der Schornsteine alsbald das Feuer durch die Torfmasse fortpflanzt. Wird der abziehende Rauch hell und durchsichtig und ist der Torf fest und hart mit der Stange anzufühlen, so ist die Kohlung beendet. In diesem Zeitpunkt füllt man rasch die Grube mit Wasser, welches dann, etwas über den untern Rand der Oefen reichend, den Luftzutritt hydraulisch absperrt. Ist das Feuer erloschen und abgekühlt, so werden die Oefen ausgefahren und neu beschickt. — Jede Ofenreihe mit ihrem Schornsteine ist mit einem Blechmantel umgeben, um den im übrigen Raum um die Oefen herum zum Trocknen aufgesetzten Torf vor Feuersgefahr zu schützen. Die Wände des Stadels sind nach Art der Jalousien eingerichtet, um das Austrocknen bei gutem Wetter durch Luftzug zu befördern. — Jeder dieser Oefen fasst etwa 600 Pfund Torf. Die Ausbeute von 23 bis 24 Proc. Kohle würde sicher höher sein, wenn der Zug von oben nach unten gerichtet wäre. Auf diese Art entsteht nicht nur mehr Abbrand, sondern auch mehr Abfall durch schlechtere lockere Kohle, denn die eindringende Luft verzehrt die gebildete Torfkohle nicht bloss an der Oberfläche, sondern auch in den Poren und Zwischenräumen, die sie somit erweitert.

Im Staltacher Torfwerk bei München <sup>1)</sup> verkohlt man in Oefen nach dem Schwarz'schen Princip, d. h. in Oefen, in welche die von einer daneben befindlichen Feuerung abziehenden Verbrennungsgase unmittelbar durch den Torf geleitet werden. Der Ofen ist ein weiter Cylinder von Eisenblech mit einem Mantel von Mauerwerk, angeblich 15 Fuss weit und  $3\frac{1}{2}$  Fuss hoch. Er ist unten mit einem Rost, auf welchen der Torf zu liegen kommt, oben mit einem zum Aufziehen an einem Flaschenzug eingerichteten Deckel versehen und mit einem seitwärts angebrachten kleinen Pultfeuer von 2 Fuss Querschnitt verbunden, nach Art der Schüren

<sup>1)</sup> Vogel, Dingler's polyt. Journ. Bd. CLII, S. 272.

der Fayence- oder Porzellanöfen. In dieser Schüre, deren Zug durch einen Exhaustor hervorgebracht wird, regulirt man das Feuer so, dass die Flamme keinen zur Verbrennung tauglichen Ueberschuss an Sauerstoff enthält. Indem die heissen Gase dieser Feuerung in gehöriger Vertheilung durch die Torfmasse geleitet werden, zersetzen sie diese und beladen sich mit den flüchtigen Theilen derselben. Ehe sie durch den Kamin entweichen, lässt man sie durch einen Condensator zur Gewinnung von Theer als Nebenproduct gehen.

Der Ofen fasst 528 Cubikfuss Torf, dessen Verkohlung 15 Stunden dauert und  $3\frac{1}{2}$  Centner Heiztorf kostet. Nach zwölfstündiger Abkühlung erhält man die Hälfte des Gewichts und etwa  $\frac{3}{4}$  des Volums einer klingenden, harten, festen Kohle, oft von kokeartigem Glanz, bedeutend schwerer als Holzkohle, welche in den Maschinenfabriken der dortigen Gegend verbraucht wird. Es scheint demnach, dass bei dieser Verkohlung, wenigstens so weit sie richtig geleitet wird, die Poren der Torfkohle nicht nur nicht durch zehrenden Luftzug aufgelockert, sondern durch Absatz von Kohle aus dem entwickelten Theer sogar mehr geschlossen werden.

Im Jahre 1849 erhielt Vignoles ein Patent auf die Verkohlung des Torfs mit überhitztem Dampf bei der Temperatur des schmelzenden Zinns oder Bleies. Nach diesem Patent soll der Torf, wenn er nicht von Natur feinschlammig ist, unter Steinen oder in der Thonmaschine in einen Schlamm verwandelt und dann in einer Centrifugaltrockenmaschine vom Wasser befreit und die so gewonnene consistente Masse in Blöcke geformt werden. Mit diesen Blöcken oder Soden füllt er einen grossen Eisencylinder und leitet Dampf (den man vorher zur Ueberhitzung durch glühende Röhren geleitet hat) von 45 bis 60 Pfund Druck auf den Quadratzoll ein. Vignoles macht ausführliche Mittheilungen über die Gesteungskosten auf Grund von im grossen Maassstab mit erheblichen Geldmitteln ausgeführten Versuchen. Danach kommt die Tonne (200 Centner engl.) in Irland auf 8 Shilling 4 Pence zu stehen, ausschliesslich der Patentkosten und des Zuschlags für Gewinn.

Nach Mittheilungen von Sir R. Kane (Juli 1861) bedarf man 3 Tonnen Torf, zu 4 Sh. die Tonne, auf 1 Tonne Torfkohle, deren Gesteungskosten die von Vignoles berechneten um 3 Sh. 8 P. übersteigen. Die sanguinischen Hoffnungen von Vignoles, welche ihm in der Torfkohle das Mittel sehen liessen, ein Eisen zu erzeugen, welches allen anderen Eisensorten, selbst dem schwedischen, auf dem englischen Markt Concurrenz mache, dürften sich daher so rasch nicht erfüllen.

#### Verkokung der eigentlichen Steinkohle.

**Geschichtliches.** Die Zeit der Einführung der Kokes als Brennstoff ist nicht genau bekannt; man weiss nur, dass sie von England aus-

gegangen. Die Vertheuerung der Holzkohle, besonders als Folge der gestiegenen Eisenproduction in den Eisenwerken <sup>1)</sup>, sowie die Einführung der Steinkohle als gewöhnlichen Verbrauchsgegenstand, gaben einen natürlichen Sporn, aus der Steinkohle ein Ersatzmittel für die Holzkohle zu gewinnen. Nichts lag näher, als zu diesem Zweck die Steinkohle einer Verkohlung zu unterwerfen; das Product davon musste natürlich Koke sein, dessen Vorzüge als Brennstoff für verschiedene Zwecke man sehr bald kennen lernte.

Bis vor unlanger Zeit pflegte man Koke nur in Meilern und offen darzustellen, wie es gegenwärtig noch in grossem Maassstab betrieben wird. Aus einem im März 1651 einem gewissen Jeremias Buck durch specielle Parlamentsacte verliehenen Patent für Verhüttung der Eisenerze mittelst Steinkohle (Stonecoal, pitcoal, or seacoal) „without charking“ <sup>2)</sup> d. i. ohne vorhergegangene Verkohlung lässt sich schliessen, dass das Verkoken der Steinkohle in jenem Jahre bereits bekannt und in Ausführung war.

In Plot's „History of Staffordshire“ von 1686 findet sich angemerkt, dass Steinkohle ganz in derselben Weise wie Holz verkohlt, und dadurch ein Product erzielt werde, welches man „Coak“ nenne und beinahe soviel Hitze gebe, wie die Holzkohle selbst. Koke sei unter den Malzdarren überhaupt als ein Ersatz von Holzkohle gebraucht worden, ausser für „melting, finening and refineing of iron“, woran, wie Plot sagt, die Anstrengungen der geschicktesten und strebendsten Fachleute gescheitert sind.

Swedenborg <sup>3)</sup>, welcher im Jahre 1734 schrieb, giebt Kunde, dass in gewissen Gegenden Englands Kokes im Eisenhohofenprocess angewendet werden. Im Jahre 1769 bestätigte Jars (nach seinen 1774 erschienenen „Voyages metallurgiques“), dass man in England Kokes nicht nur in Meilern, sondern auch in geschlossenen Oefen darstelle. Diese letztere Methode der Verkokung nahmen kurze Zeit nachher mit Erfolg die Lütticher Eisenhütten an. Nach Horne <sup>4)</sup> wurde etwa um dieselbe Zeit in den Ortschaften um London herum für das Darren des Malzes und andere Zwecke die Verkokung betrieben, welche er folgendermaassen be-

<sup>1)</sup> The yron mills are excellent for that  
I have a patent draune to that effect;  
If they goe up, downe goes the goodly trees  
I'll make them search the earth to find new fire.

„The Costlie Whore“. Vol. IV. London 1633.

<sup>2)</sup> Das Zeitwort „to chark“ bedeutete nach Johnson's Dictionary. 9. Ausg. London 1805 „to burn a black cindre“ im Gegensatz zu „to char“, welches bedeutet „to burn wood to a black cinder“. — „Cinders“ und „coke“, oder wie man früher schrieb „coak“ (ob von lat. „coagere“?) waren damals synonym.

<sup>3)</sup> Regnum subterraneum etc. Dresdae et Lipsiae. 1784, wo es S. 156 heisst: „Interdum vel aliquibus in locis usurpare volunt carbones fossiles sed qui in cineres aut in cindres (cinders) ut vocantur primum combusti aut calcinati sint.“

<sup>4)</sup> Essays concerning Iron and Steel. With an appendix discovering a wore perfect Method of Charring Pitcoal etc. Henry Horn, London 1773.

schreibt: „Diese Oefen werden von Zeit zu Zeit mit Steinkohle beschickt und dann angezündet. An der Vorderseite beim Eingang sind Kamine angebracht, durch welche die Flamme, nachdem sie ihren Weg im Ofen zurückgelegt, ihren Austritt nimmt, mit viel rohem Schwefel beladen. Wenn die bei diesen Oefen beschäftigten Arbeiter die Kohlen für gehörig gebrannt halten, so ziehen sie sie mit einer eisernen Krücke vor den Ofen und suchen den noch anhängenden Theil von Schwefel durch Auslöschen von Wasser auszutreiben. So fahren sie fort mit Beschicken, Ziehen und Auslöschen, bis die gewünschte Menge Kokes fertig ist.“

Als Versuch errichtete man nach einem Plan von Horne einen Kokesofen in Staffordshire, angeblich mit gutem Erfolg. Zwar sind keine Details angegeben, aber es scheint, dass der Ofen in einer gewölbten Kammer bestand und dass man nur Oeffnungen im Gewölbe für den Austritt der Gase und Dämpfe und als Sicherheit gegen Explosion vermisste. Im Jahre 1781 war Bischof Watson<sup>1)</sup> zufolge die Anwendung von Koke auf den englischen Eisenhütten sowie die Anwendung der Kokesöfen in Newcastle-on-tyne und Cambridge allgemein.

**Eigenschaften der Kokes.** Die verschiedenen Kokessorten des Handels weichen in ihrer äusseren Beschaffenheit vielfach von einander ab. Bald sind sie porös und leicht, bald dicht und schwer, bald weich und mürbe, bald hart und fest; sie sind zuweilen schwarz und glanzlos, bald hellgrau und von lebhaftem metallischen Glanz; zuweilen endlich in den Farben des Regenbogens spielend. Auch der Grad der Entzündlichkeit der Kokes ist sehr ungleich. Es ist daher sehr schwer, eine allgemein gültige Charakteristik von Kokes aufzustellen. In gewissen metallurgischen Processen müssen die Kokes einen oft bedeutenden Druck aushalten, während in anderen Fällen dieser Druck nicht grösser ist, als in einem gewöhnlichen Zimmerofen. Auch erheischt der eine Process eine grössere, der andere eine geringere Entzündlichkeit, je nach Umständen. Im Allgemeinen hängt die Beschaffenheit nicht nur von der Beschaffenheit der Steinkohle, sondern auch eben so sehr von dem Verfahren bei der Kokung ab.

**Zusammensetzung der Kokes.** Gut bereitete Koke bestehen im Wesentlichen aus einem Theil des Kohlenstoffs und den Aschenbestandtheilen der Steinkohle, wozu noch ein geringer Rückhalt von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff kommt, wie man aus nachstehenden Analysen von Marsilly ersieht:

---

<sup>1)</sup> Watson, Chem. Essays Vol. II, p. 344, 4. Ausgabe. Die Vorrede ist von 1781 datirt.

	bei 200° C. getrocknet			
			aschenfrei	
	1.	2.	1.	2.
Kohlenstoff . . . . .	91,30	91,59	97,33	97,33
Wasserstoff . . . . .	0,33	0,47	0,35	0,50
Stickstoff und Sauerstoff . .	2,17	2,05	2,32	2,17
Asche . . . . .	6,20	5,89		
	100,00	100,00	100,00	100,00

Zu diesen Kokes hatten Steinkohlen aus dem Becken von Mons und Kokes-öfen mit geheizter Sohle gedient.

**Wassergehalt der Kokes.** Die Kokes des Handels enthalten stets, zuweilen erhebliche, Mengen von Wasser. Nach Marsilly aber sollen regelrecht gelöschte Kokes nur 2 bis 3 Proc., höchstens 5 oder 6 enthalten; wo man die Arbeiter nach dem Gewichte der erzeugten Kokes bezahlt oder wo der Handel in Kokes nach dem Gewicht geht, sollte der Wassergehalt nicht vernachlässigt werden. Nach weiteren Angaben von Marsilly absorbiren völlig trockne Kokes nicht mehr als 1 bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. aus mit Feuchtigkeit gesättigter Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner absorbirten Kokes 24 Stunden in Wasser getaucht in 11 Beobachtungen von  $12\frac{1}{2}$  bis 51 im Mittel  $36\frac{1}{4}$  Proc. Bei diesen Versuchen waren die Kokes vor dem Eintauchen bei 100° bis 200° C. getrocknet, und nach dem Herausnehmen aus dem Wasser nach vollständigem Abtrocknen gewogen. Der grösste Theil des so aufgenommenen Wassers verdunstet schnell an der Luft. Es versteht sich von selbst, dass jeder Wassergehalt der Kokes ihre Heizkraft beeinträchtigt.

**Allgemeines über Verkokung.** Wenn man Steinkohlen, etwa in einer Gasretorte, der trocknen Destillation unterwirft, so wird natürlicherweise die unmittelbar die Wand berührende Schicht der höchsten Hitze ausgesetzt sein, welche stufenweis nach der Mitte zu abnimmt; wenn die Quantität der Kohle bedeutend ist, z. B. Tonnen beträgt, so begreift sich, dass eine längere Zeit dazu gehört, bis die Hitze überall gleichmässig eingedrungen ist. Vor dem Eintritt dieses Zeitpunktes wird mithin die Verkohlung der verschiedenen Schichten in verschiedenen Hitzgraden erfolgen, aber die Producte der Verkohlung sind bei ungleichen Zersetzungstemperaturen ungleich. Bei niederer Temperatur entwickeln sich kohlen- und wasserstoffreiche Producte, bei hohen Temperaturen werden diese unter Abscheidung von Kohle, wie in den Gasretorten z. B., zersetzt. Danach steht zu erwarten, dass die Temperatur auf das Resultat des Verkokungsprocesses, bei welchem es doch stets darauf ankommt, einen möglichst grossen Betrag von Kohlenstoff der Steinkohle in den Kokes zurückzuhalten, einen entscheidenden Einfluss hat. Oelbildendes Gas, bekanntlich eines der Verkohlungsproducte, durch ein rothglühendes



Rohr geleitet, wird zersetzt in Kohle, die sich absetzt (nach Art der Gaskohle), und in einen Gasrückstand, welcher bei der Rothglühhitze die Zusammensetzung des Grubengases besitzt, und bei der Weissglühhitze fast reiner Wasserstoff ist <sup>1)</sup>. Aehnlich verhalten sich die meisten anderen Producte der Destillation der Steinkohle, und bei der Verkohlung setzt sich ohne Zweifel Kohle jener Art auf die Kokes selbst ab. Angenommen die Steinkohle liege 3 bis 4 Fuss hoch in einem geschlossenen Kokesofen und verbrenne an der Oberfläche mittelst eines Luftstromes, der durch eine Anzahl kleiner Zugöffnungen eintritt, während die flüchtigen Producte durch die Gicht im Gewölbe entweichen, so wird der Ofen ~~sch~~ in seinem oberen Theile Rothglühhitze annehmen, die ihre Wirkung allmählig von oben nach unten von Schichte zu Schichte geltend macht. Während die flüchtigen Producte von unten aufsteigen, werden sie sich zersetzen unter Absatz von jener Art Gaskohle auf den Kokes einer- und Bildung eines kohlenstoffärmeren Gasrückstandes andererseits, welcher in Verlauf seines Weges sich durch die Kohlengluth entzündet. Die in den oberen Schichten gebildeten Kokes finden in dem aufsteigenden Gasstrom, der sie eingehüllt, einen wirksamen Schutz gegen Abbrand.

Die eigenthümlichen haarförmigen Gebilde, die man oft in Kokes beobachtet, finden wohl in ähnlicher Weise ihre Erklärung. Sie sind massiv, erscheinen unter dem Mikroskop perlschnurartig und bestehen aus Kohle. Wahrscheinlich verdanken sie ihre Entstehung der Gasentwicklung aus der backenden Kohle, indem eine Reihe aufeinander folgender Gasblasen die Kokessubstanz zu einer perlschnurartigen Röhre austreibt, die sich weiterhin durch Absatz von Kohle aus dem durchstreichenden Gase ausfüllt.

Bei der Zersetzung von Kohle in Kokesöfen backt diese zuerst zu einer Masse zusammen, welche im weiteren Verlauf vermöge der erfolgenden Schwindung zerklüftet und basaltartig in Säulen sich absetzt, die man zuweilen sehr irrthümlich für ein Product der Krystallisation hält.

Im Allgemeinen je höher die Temperatur und der Druck und je länger die Kokes derselben ausgesetzt sind, um so härter, dichter und schwerer entzündlich sind die Kokes. Nach Marsilly, welcher die Verkokung auf 96 und 120 Stunden ausdehnte, ist eine Verkokungszeit von mehr als 48 Stunden nicht mehr vorthellhaft.

Sowie die Kokes im Grossen gewonnen werden, ist ihre Beschaffenheit und ihr Werth von der Bereitungsart, aber auch sehr von Natur und Reinheit der Kohlen bedingt. Je stärker eine Kohle im Feuer erweicht, je stärker wird sie von den sich entwickelnden Gasen und Dämpfen aufgetrieben und um so grossblasiger, schaumiger und leichter, aber auch weniger fest wird der Koke ausfallen; umgekehrt, je weniger sie erweicht, um so weniger werden ihre Theile aneinander backen und zu grösseren Kokes-

<sup>1)</sup> Nach den Beobachtungen von Magnus bildet sich dabei stets etwas Theer, selbst wenn das ülbildende Gas rein und sauerstofffrei ist. Pogg. Annal. Bd. XC. S. 1.

stücken gebunden. Bei Sandkohlen findet nur noch ein Zerfallen, eine Bindung im Feuer gar nicht mehr statt. Es ist daher für die Verkokung wo möglich eine schwächer backende Kohle vorzuziehen, oder durch Mischen von starkbackenden und Sandkohlen die rechte Beschaffenheit zu erzielen. — Die Aschentheile bleiben bei den Kokes zurück, oft vollständig oder doch so, dass nur verschwindende Mengen mit den flüchtigen Producten weggehen, obwohl man ausnahmsweise  $\frac{1}{30}$ ,  $\frac{1}{15}$ , selbst einmal  $\frac{1}{3}$  der Kohlenasche im Theer gefunden hat. Im Allgemeinen wird also die Asche in den Kokes in dem Maasse angereichert, als die Steinkohle bei der Zersetzung an flüchtigen Stoffen verliert, also wenn eine Steinkohle von 10 Proc. Asche 60 Proc. Kokes liefert, so werden diese dann  $16\frac{2}{3}$  Proc. Asche enthalten u. s. f. Damit stehen die beiden Hauptfehler der Kokes im Verkehr in Zusammenhang: Zerreiblichkeit, so dass sie in den Oefen zu leicht zerdrückt werden oder beim Transport Abgang durch Abreiben erleiden, dann nachtheiliger Aschengehalt. Sobald dieser nämlich eine gewisse Höhe übersteigt, so sammelt die Asche sich in den Feuerungen an, verstopft die Roste, die Hauptcanäle (Heizröhren der Locomotiven z. B.) u. s. f., so dass Störungen und Unordnungen eintreten. Es geschieht dies leichter, wenn die Asche unschmelzbar, weniger leicht, wenn sie schmelzbar ist und als Schlacken durch den Rost geht oder zusammensintert; ehe sie vom Zug entführt wird; deshalb kann unter Umständen ein geringerer Betrag von Asche (z. B. 9 bis 12 Proc. der Kokes von Agrappe auf der französischen Nordbahn) oft schädlicher sein, als ein grösserer Betrag, wenn er schmelzbar ist (10 bis 12 Proc. der Kokes von Longterre derselben Bahn). Immer ist die Asche schädlich, da die Schlacke die Roststäbe stärker angreift als nicht schmelzende Asche. Am meisten ist die Asche der Kokes bei dem Betrieb der Locomotiven von entscheidendem Einfluss. Kokes bis zu 5 oder 6 Proc. Asche sind noch vorzüglich, bis zu 8 Proc. noch gut, aber bei 10 bis 12 Proc. Asche hören sie auf brauchbar zu sein. Es geht und steht mithin auch der Handelswerth der Kokes mit einigen Procenten Asche auf und ab. Bei Kokeserzeugung im Grossen hat man es nun nicht bloss mit der Asche der eigentlichen Kohlensubstanz zu thun, sondern auch wesentlich damit, dass es bei der Förderung der Kohle unmöglich ist, den Kohlenschiefer an den Sahlbändern, den Eisenkies etc. in den Klüften der Kohle gehörig auszuhalten.

Wenn man Kohle der Rothglühhitze aussetzt, so zersetzt sich das darin befindliche Doppel-Schwefeleisen in Einfach-Schwefeleisen, welches in den Kokes bleibt, und in Schwefel. Der Schwefel wird daher immer unvollständig ausgetrieben, und man darf rechnen, dass im Durchschnitt  $\frac{1}{3}$  von dem Schwefelgehalt der Kohle in den Kokes zurückbleibt. Die schweflige Säure, welche Kokes entwickeln, rührt von der Oxydation des Schwefeleisens her. Ebenso die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn Wasser mit glühenden Kokes zusammenkommt. In gewissen metallurgischen Processen kann die Gegenwart von Schwefeleisen sehr viel

Nachtheil bringen. Wo das Doppel-Schwefeleisen sehr innig mit der Kohle gemischt ist, ist die mechanische Trennung derselben unausführbar; wo sie thunlich ist, setzt dies jedoch das Zerkleinern der Kohle voraus, die dann durch Backen, oder bei nichtbackenden Kohlen durch Zusatz von Pech, wieder zu compacten Kokesstücken umgewandelt werden.

Man hat die Einwirkung des Wassers auf glühende Kokes von jeher als eine wesentliche Verminderung des Schwefelgehaltes und als Verbesserung angesehen. Scheerer<sup>1)</sup> suchte den Werth dieses Einflusses zu bestimmen, indem er in einen Kokesofen unmittelbar vor dem Ziehen, und nachdem vorher eine Probe entnommen war, längere Zeit Wasserdampf durchleitete. Der Schwefelgehalt der Kokes verminderte sich auf diese Weise von 0,71 Proc. auf 0,28 Proc. Claridge und Roper haben auf dies Princip ein Patent genommen, indem sie den Dampf unter die durchbrochene Sohle des Ofens leiten. Es versteht sich von selbst, dass der Wasserdampf sich auch mit dem Kohlenstoff der Kokes zersetzt und ihren Brennwerth vermindert. Frankland fand z. B. in den aus Derbyshire-Kokes und Dampf entwickelten Gasen

Wasserstoff und Sumpfgas . . . . .	56,9
Kohlensäure . . . . .	19,3
Kohlenoxyd . . . . .	13,8
	<hr/> 100,0

Schon aus der Structur der Kokes und besonders der dichteren Sorten geht hervor, dass die Entschwefelung durch Wasserdampf niemals eine erschöpfende sein kann<sup>2)</sup>.

**Aufbereitung der Steinkohle zur Verkokung.** Die über die Verunreinigung der Kohlen mit Thonschiefer, Eisenkies etc. sowie der Kohlen und Kokes mit Schwefel erhobenen Thatsachen haben ums Jahr 1840 zu einem der wichtigsten Fortschritte des Verkokungswesens, nämlich zur nassen Aufbereitung der Steinkohlen geführt. Dieser Fortschritt hat im Augenblicke seine Bedeutung vorwiegend im Locomotivbetriebe, er wird aber auch auf das Hüttenwesen nicht ohne Rückwirkung bleiben, da er zugleich die beste Entschwefelung der Kohle ist. Bei der starken Entwerthung der Kokes durch 4 bis 6 Proc. Asche war es ein glücklicher Gedanke, die Handgriffe und Mittel der von alten Zeiten her üblichen nassen Aufbereitung der Erze im Hüttenwesen auf die Reinigung der zum Verkoken bestimmten Steinkohle zu übertragen, ein Gedanke, den zuerst Baetmadoux zu Bert (Dep. Allier) in Frankreich zur Ausführung

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenmännische Zeitung. Bd. XIII, S. 239. 1854.

<sup>2)</sup> Calvert von Manchester in Compt. rend. vom 27. Sept. 1852 bringt das Kochsalz zur Entschwefelung des Coaks in Anwendung, wobei das Einfach-Schwefeleisen zu Eisenchlorid und dieses unter dem Einflusse der Hitze und des Wasserdampfes in Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Kokes von einer Kohle in Nord Staffordshire auf gewöhnlichem Wege enthielt nach ihm 2,56, mit Salz bereitet 0,72 Proc. Schwefel; doch bietet diese vereinzelte Thatsache keinen genügenden Anhalt.

brachte. Von da breitete sich diese Aufbereitung in Sachsen, Westphalen, Rheinland, dann in Belgien aus.

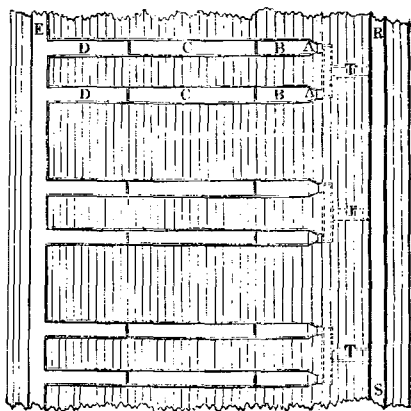
Die nasse Aufbereitung gründet sich auf eine geschickte Benützung der Verschiedenheit zwischen dem specifischen Gewicht der reinen Kohlensubstanz und dem der Unreinigkeiten, denn während das specifische Gewicht der ersteren 1,0 bis 1,3 beträgt, erhebt es sich bei Quarz, Kalkspath, Kohlenschiefer auf 2,0 bis 2,7, bei Schwefelkies auf 3,1 bis 4,0. Dichte Stoffe werden von strömendem Wasser weniger weit fortgeführt, also früher abgesetzt, als leichte; sie überwinden (eben weil sie mehr Masse in gleichem Umfang besitzen), wenn sie sich innerhalb einer Flüssigkeit bewegen, den Widerstand den diese bietet leichter als lockere Körper, und werden daher, wenn sie in einem Wasserbehälter niederfallen, den Boden eher erreichen als leichte Körper. Es wird also der Unterschied im specifischen Gewicht, verbunden mit der Einwirkung des Wassers, eine Scheidung oder Trennung zu Wege bringen, jedoch nur unter gewissen Bedingungen, die stillschweigend vorausgesetzt werden. Niemand wird erwarten, dass z. B. feingemahlener Schieferthon, obwohl doppelt so dicht, sich rascher absetzt als reine Kohle in groben Stücken; wenn ferner die schwere Verunreinigung an der leichten reinen Kohle fest anhaftet, so werden sich die verbundenen Theile verhalten wie Stoffe des mittleren specifischen Gewichtes, die Scheidung wird an Schärfe verlieren. Es sollen also Kohlen für die nasse Aufbereitung stets ein hinreichend kleines und gleiches Korn besitzen, soweit als eine möglichste Trennung des Unreinen vom Brauchbaren erfordert. Es liegt in der Natur der Sache, dass bei der Förderung aus den Gruben neben der in groben Stücken gewonnenen Kohle eine grosse Menge von Gruss oder Grubenklein erhalten wird, und dass diese „Förderkohle“, wie man sie auch nennt, gerade der in obigem Sinne verunreinigte, mit Schiefer und dergleichen vermengte Theil und zugleich das vorzugsweise gebrauchte Material der Verkokung ist.

Man wirft die Förderkohle zuerst durch einen weiten Durchwurf (Rätter); die zurückbleibende grösste Kohle, etwa 20 Proc. des Ganzen, ist hinreichend rein (5 bis 5½ Proc. Asche), um keiner Aufbereitung zu bedürfen. Das Durchgegangene geht durch ein zweites engeres Rätter; das dadurch abgeschiedene Gröbere, etwa 40 Proc. des Ganzen, wird ohne Weiteres aufbereitet, das Durchgegangene, die letzten 40 Proc., mittelst einer enggelochten Blechtrommel geschieden, die noch eine kleinere Sorte Kohle zum Aufbereiten und etwa 6 Proc. Staubkohle mit 25 bis 30 Proc. Asche liefert.

Die von Baetmadox angewendeten Schlammgräben, Fig. 29 und 30, haben 7 bis 10 Meter Länge bei 0,7 bis 0,4 Tiefe; sie liegen paarweise und der Länge nach geneigt, um dem Betriebswasser, welches sie aus den Rinnen *RS* und *T* empfangen, mehr Fall und Stosskraft zu geben. Rinne und Schlammgraben stehen durch eine Schütze in Verbindung. Beim Beginn der Arbeit wird diese aufgezogen und die Aufbereitungskohlen mit kleinen Schaufeln nach und nach ein-

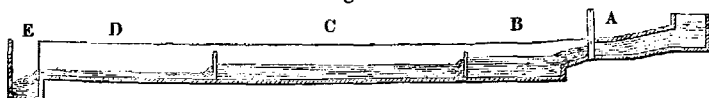
getragen, im Maass als sie der Strom mit fortschwemmt. Sie setzen sich dann in einer bestimmten Ordnung hintereinander ab, und um dies zu

Fig. 29.



befördern, sind die Gräben mit Scheidewänden in drei Abtheilungen gebracht, die, niedriger als die Seitenwand, nicht bis zum Wasserspiegel hinaufgehen. In der ersten *AB* setzen sich die schweren Schieferstücke und die größten Kohlenstücke ab, leichtere Steine gelangen bis in die zweite *C*, die reine Kohle sammelt sich in der dritten Abtheilung *D*, während der Staub mit dem Wasser fortgerissen wird. Die Arbeiter unterstützen die Scheidung dadurch, dass sie die Kohlen in der obren Abtheilung fleissig um-

Fig. 30.



krücken und den Inhalt der zweiten Abtheilung in die erste zurückschaufeln; wenn sich die steinigen und schiefrigen Theile hinreichend darin angesammelt haben, werden sie ausgehoben und, da sie noch 70 bis 80 Proc. Kohle enthalten, einer zweiten besonderen Aufbereitung unterworfen. Am unteren Ende ist der Graben durch einen Rechen oder eine gelochte Platte gesperrt, welche die Kohle zurückhält und das Wasser in die Rinne *E* durchlässt, von wo es nach grösseren Behältern durchgeht, worin sich der Kohlenstaub absetzt. — Die Schlammgräben bedürfen sehr viel Wasser und viel Arbeitslohn. In beiden Beziehungen sind die Setzmaschinen angemessener, welche zuerst Lacretelle bei den Kohlen von Agrappe und Mons ausgeführt hat. Der Kasten *A*, Fig. 31,

Fig. 31.

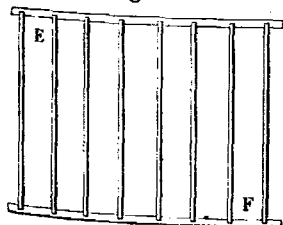


Fig. 32 und 33 (a. f. S.), ist in zwei Abtheilungen getheilt, die grössere *ABCD* für die Aufnahme der Aufbereitungskohle, die kleinere für die Bewegung des Aufbereitungswassers; beide Abtheilungen stehen von unten in Verbindung. In der kleineren Abtheilung *BCKZ* ist ein mittelst Hebel *L* und Kolbenstange *N* beweglicher Kasten *M* eingepasst, der als Kolben dient. Mit jeder Bewegung

dieses Kolbens abwärts wird das Wasser von unten in die erste Abtheilung gedrängt und darin steigen, natürlich auf eine Höhe, die sich nach

der Weite richtet; bei der umgekehrten Bewegung des Kolbens wird es wieder sinken. Diese abwechselnden Stöße des Wassers erfassen beim

Fig. 32.

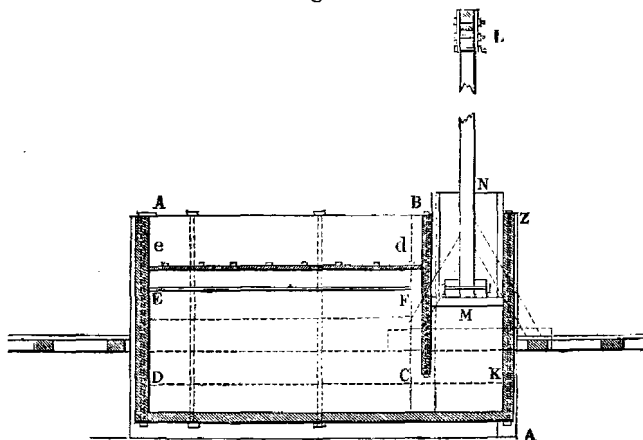
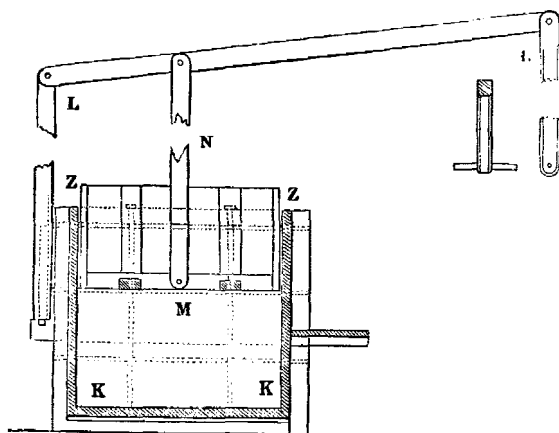


Fig. 33.

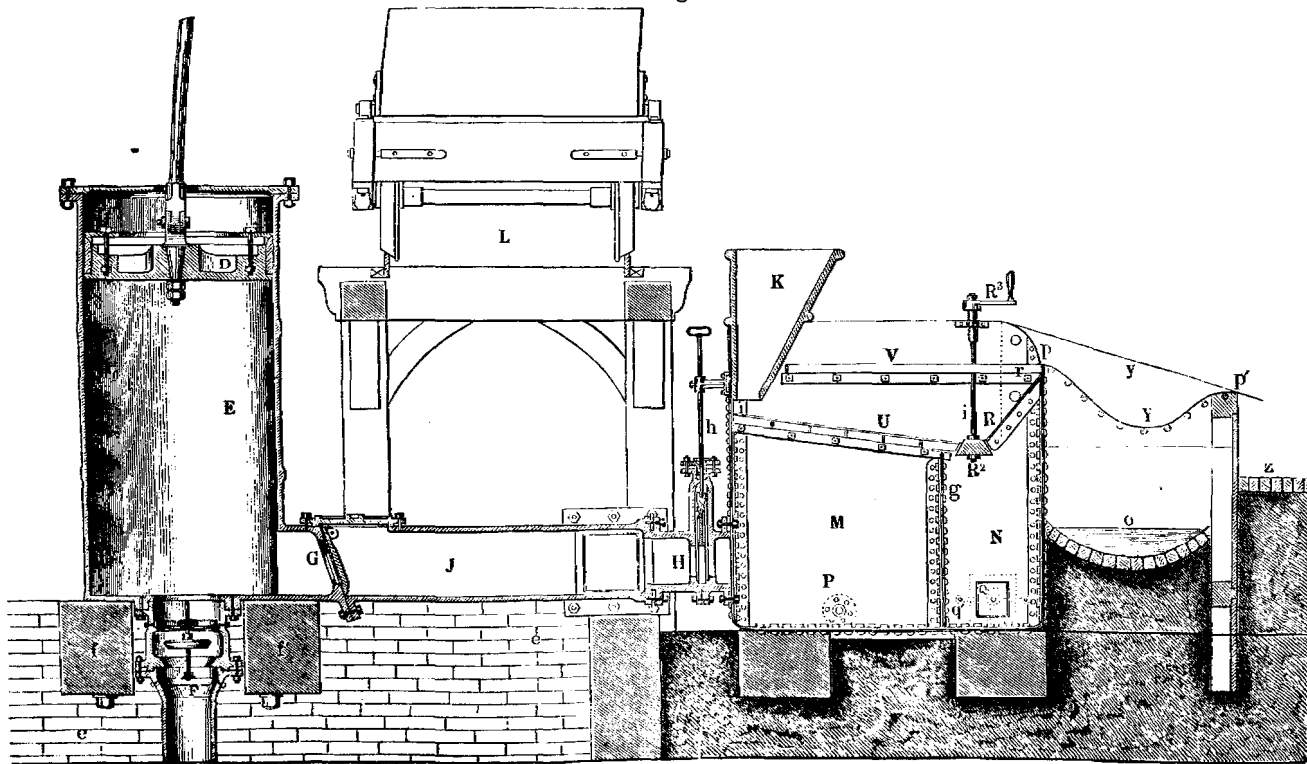


Steigen die auf den Gittern oder Rosten *EF* liegende Steinkohle; dabei werden die schwereren Unreinigkeiten weniger hoch gehoben und fallen schneller als die leichtere reine Kohle. Nach 15 bis 20 Kolbenhuben sind beide hinlänglich geschieden, worauf man die gereinigte Kohle oberhalb des weiten, zur Erleichterung und

Führung der Schaufel dienenden Gitters *ed*, also über dem unreinen Theile abschöpft. — Die Kolbensetzmaschine ist leicht Störungen in ihrem Gang unterworfen durch Kohlenstaub, der die Oeffnungen des Siebes verstopft, oder dadurch, dass bei unvorsichtiger Handhabung des Kolbens Luft zwischen Sieb und Wasser eintritt und beim Austreiben die bereits gebildete Schichtenabsonderung vorwirft.

Meynier hat eine Verbesserung der Siebsetzmaschine, Fig. 34, in Brassac Dep. Puy-de-Dôme eingeführt. Anstatt der Abtheilung mit Kolben ist eine Pumpe *E* (für vier Siebsetzmaschinen, bei jedem Hub für jede derselben  $1\frac{1}{2}$  Hectoliter Wasser gebend) auf dem Balken *ff'* ange-

Fig. 34.



bracht. Der Siebkasten aus Blech besteht aus zwei Abtheilungen *M* und *N*. Die erstere *M* ist mit dem Sieb *U* versehen, welches von dem Schienengeleise *E* aus durch den Rumpf *K* mit Kohlen gespeist wird. Durch die Bewegung des Kolbens *D* wird das Wasser durch das Rohr *B* angesaugt und durch das Spiel der Ventile *F* und *G* vorwärts durch das Rohr *J* nach *M* getrieben, wodurch die auf *U* liegenden Kohlen jedesmal 15 Centimeter hoch gehoben werden. Die nach unten auf *U* sich abscheidenden unreinen Kohlenbestandtheile werden durch einen Schlitz *R* (sonst durch die Leiste *R*<sup>2</sup> mittelst der Kurbel *R*<sup>3</sup> und Winde *i* verschlossen) in die Abtheilung *N* hinabgestürzt und durch die mit dem Bolzen *q'* verschlossene Thür *Q* entleert. Die reine Kohle häuft sich auf *U*, steigt dann über das Gitter aus Eisenstäben *V* (welches nur beim Aufrühren der Kohlen den Krücken als Unterlage dient) und rückt endlich über *r* und *p* auf das Sieb *Y*, um über den Rand *p'* in die auf *z* stehenden Karren zu fallen. Während die Kohle sich über *Y* bewegt, fliesst das Wasser mit den mehligten Theilen nach *o* ab. — *P* ist die Oeffnung zum Ablassen des Wassers in *M*; *IIh* eine Schütze zum Abstellen des Wassers.

Die Pumpe bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von 30 Kolbenhuben in der Minute. Die Kohlen werden an der Grube durch ein System von Sieben nach der Grösse sortirt, dabei so viel als möglich von Hand geschieden, und die Staubkohlen zum Waschen gegeben. Sie müssen durch den Rumpf ununterbrochen, aber in einem dünnen Strom und nie viel auf einmal, auf das Sieb gelassen werden. — Das Wasser in *o* lässt man sich in Sammelbecken klären und führt es wieder der Pumpe zu.

Die Scheidung soll in diesem Apparate eine sehr vollständige sein. Er bietet den Vorthail, dass das Wasser sich zwar stossweise vor- und aufwärts, aber nicht ab- und rückwärts bewegt, so dass die gehobenen Kohlentheile mehr Zeit haben sich zu scheiden.

Der Werth der beschriebenen Setzmaschinen hängt von zwei Factoren, dem Wasserverbrauch und dem Aufwand an Arbeitslohn, ab. Nach den vorhandenen Angaben stellt sich das Verhältniss von diesem doppelten Gesichtspunkt wie folgt:

	Waschherde	Kolbensetzmaschine	Pumpensetzmaschine
Wasserverbrauch in			
1 Arbeitstag . . .	60	6	7 Cubikmeter
Arbeitslohn auf			
1 Hectol. Kohle . .	1,7	2,25	1,25 Fr.

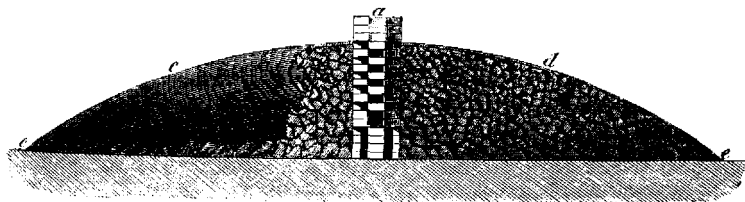
Wie weit der Zweck der nassen Aufbereitung erreicht wird, lässt sich aus folgenden Angaben entnehmen. Nach Marsilly werden aus guter Kohle von Mons 4 bis 6 Proc., nach Meynier aus der Staubkohle von Brassac, welche 10 bis 12 Proc. Aschenbestandtheile enthält, 4 bis 5 oft auch 7 bis 8 Proc. abgeschieden; aber diese Reinigung ist keineswegs reiner Gewinn, denn man rechnet, dass bei der Aufbereitung 7 bis 8 Proc.



reine Kohlensubstanz in Staub verwandelt werden, und in soweit zu Verlust gehen, als sie nur als ein sehr geringwerthiges Brennmaterial in Anschlag zu bringen sind.

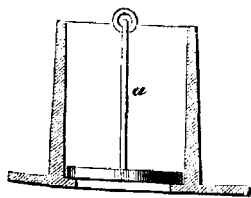
**Verkokuug in Meilern.** Wie bei dem Holz geschieht die Verkokuug der Steinkohlen im Freien unter beweglicher Decke entweder in Meilern oder Haufen. Man hat die Meiler je nach Umständen und Gewohnheiten von sehr verschiedener Grösse. Die Fig. 35 stellt einen solchen aus der Gegend von Dudley (Russels Hall) von 30 Fuss Durch-

Fig. 35.



messer dar. In dem Mittelpunkt der nichtgemauerten Meilerstätte ist ein Kamin *a* errichtet von der Form des Grundrisses *b*. Man errichtet zuerst 4 kurze Pfeiler (s. Grundr. *b*) aus je 4 Ziegeln, und überlückt mit zwei weiteren Zeilen. Von da an stellt man Ziegel im Kreis, aber so dass regelmässige Zwischenräume bleiben. Nach einiger Zeit backen die Ziegel des Kamins durch die Hitze des Meilers zu einem festen Verband oberflächlich zusammen. Nur der oberste aus dem Meiler hervorragende Theil wird dicht gemauert bis zur Gicht, die mittelst einer Thonplatte oder mittelst eines eisernen Registers *a*, Fig. 36, verschliessbar ist, welches auf den Flantschen eines 10½ Zoll weiten als Kaminaufsatz dienenden eisernen Cylinders aufliegt. Bei der Flantsche unterhalb *a* ist die Weite der Mündung 8 Zoll. Wenn es Zeit ist, die Mündung zu verschliessen, dichtet man die Platte oder das Register durch eine Schicht Sand.

Fig. 36.



Man lehnt zuerst die grossen Kohlenstücke rund um den Kamin herum; weiter aussen die mittleren und kleinen, und bedeckt den Meiler mit einer Decke von Kokeslösche, aber so, dass der Fuss bei *ee* rundum etwa 1 Schuh frei bleibt. Die grösste Höhe des Meilers bei dem Kamin ist 5 Schuh. Die linke Seite der Abbildung giebt den Meiler nebst dem Kamin in Ansicht, die rechte im Durchschnitt. Zuweilen werden die Kamine weiter angelegt, mit 6 Pfeilern an der Basis, entsprechend 3¼ Fuss äussere Weite, aus Bogensteinen etc. Ein Meiler, wie der abgebildete,

fasst  $2\frac{1}{2}$  Centner Kohle. Um den Meiler anzuzünden, bringt man glühende Kohlen an die Seite des Kamins nahe an der Oberfläche. Das Feuer verbreitet sich abwärts durch die Masse; dicker Rauch erscheint alsbald und Flammen brechen aus dem Kamin und verschiedenen Theilen des Meilers hervor. Der Fortgang der Kokung wird genau überwacht; wo die Verbrennung zu rasch geht, wird sie mit etlichen Schaufeln Lösche gedämpft; zuletzt erscheinen hier und da schön blaugefärbte Flammen von Kohlenoxyd. Wenn aller Rauch verschwunden und die Flammen erlöschen, was nach etwa 5 bis 6 Tagen der Fall ist, wird die ganze Oberfläche mittelst der Schaufel fest mit nasser Kohlenlösche zugeschlagen und der Kamin dicht abgeschlossen. Bei windigem Wetter ist alle Aufmerksamkeit nöthig, um Abbrand zu verhindern. Ueberhaupt setzt das Gelingen eine Menge von Vorsichtsmaassregeln voraus, welche mehr Erfahrung und Urtheil erheischen, als man von einem, anscheinend so einfachen Process erwarten sollte. Nach etwa 10 Tagen vom Anzünden an kann man zum Ziehen der Kohle schreiten, nachdem man zuvor in den Kamin Wasser gegossen hat. Man bringt in solchen Meilern, nach übrigens nicht sehr genauen Angaben, von der Tonne Kohle 3 Centner engl. oder 65 Proc. Kokes aus. Beim Ziehen derselben findet man die ganze Oberfläche des Meilers mit Asche bedeckt, ein Beweis, dass starker Abbrand stattfindet.

Auf den Coalbrooke-Vale-Eisenwerken in Südwaies hat man Meiler von 18 Fuss Durchmesser und 16 Fuss Höhe, welche man durch Einwerfen der Kohle in den Kamin, also von unten anzündet. Auf diese Weise fangen die Kohlen am Boden um den Kamin herum zuerst Feuer, welches sich von da nach aussen, und weiterhin nach oben verbreitet; sowie das Feuer aufsteigt, wird die darunter befindliche Schicht mit Kohlenlösche bedeckt. Der Kamin, aus welchem während der Arbeit eine 2 Fuss hohe Flamme herausschlägt, bleibt offen, bis fast zuletzt, und wird erst mit einer Eisenplatte bedeckt, wenn das Feuer die oberste Schicht ergriffen hat. Mushet's <sup>1)</sup> Beschreibung dieser Art Verkokung weicht von der gegebenen nur darin ab, dass nach ihm die unteren Lücken des Kamins durch Canäle mit der äusseren Luft in Verbindung stehen, die man mittelst der groben Kohlenstücke setzt. Mushet führt ausserdem noch an, dass im Maass, als das Feuer von unten nach oben fortschreitet, der brennende Theil der Oberfläche des Meilers, welcher etwa 4 bis 5 Zoll beträgt, nach einiger Zeit mit Lösche bedeckt wird und so fort. Auf diese Art erreicht das Feuer in 2 oder 3 Tagen den Gipfel des Haufens, während die Flamme am Kamin nach und nach erlöscht. Mushet deutet darauf hin, dass man durch geeignete Abänderung des Verfahrens sehr verschiedene Qualitäten von Kokes erzielen kann. Wenn die Zugänge für die Luft rund um den Fuss des Meilers sehr verengt werden, so wird die Verkokung entsprechend in die Länge gezogen, das Feuer erreicht die Ober-

<sup>1)</sup> Papers on Iron and Steel. p. 304. 1840.

fläche später, man erhält einen dunkleren, schwereren etwas in der Form verschiedenen Koke, und eine höhere Ausbeute, als bei rascher Verkokung. Diese findet statt bei weiten Zugöffnungen; die Verbrennung geht dann rasch, die Temperatur ist höher, die Kokes erscheinen bienrösig, sind mehr grau, von geringem specifischem Gewicht und entzündlicher; die Ausbeute ist geringer. Diese Art mit feuchter Lösche von unten auf zu verkoken ist nach Mushet 1801 auf den Muirkirk- und den Clyde-Eisenwerken eingeführt, und in wenigen Jahren in ganz Schottland, von 1805 an auch in England verbreitet worden. In Merthyr soll es nach ihm ohne Erfolg versucht worden sein, weil die Kohle fast unverändert als ein schwerer, dem Anthracit ähnlicher Koke hervorging. Auch in Südwaes ist es verlassen worden, weil die dort angewendete Kohle zu allzugrosser Verlangsamung und zum Risseziehen des Meilers durch das Aufschwellen Veranlassung gab. Da die Verkokung schon lange vor 1805 in Staffordshire eingeführt war, so meint Mushet wahrscheinlich, dass um diese Zeit nur das Verkoken mit nasser Lösche aufgekommen sei. Vor dem Beginn des Jahrhunderts hat man, wie es scheint, in Steinkohlenmeilern gerade so wie in Holzmeilern unter einer Decke von Stroh, Laub und Erde verkohlt.

**Haufenverkokung.** Diese Haufen (im Englischen „Pits“ genannt) können von beliebiger Länge sein, und fassen für jedes Yard Länge gegen 3 Tonnen. Nach Levick wechselt die Höhe von 4 bis 5 Fuss, und die Breite an der Sohle 9 bis 12 Fuss (ein Haufen in Coolbrook-Vale maass 12 Fuss in der Breite und  $3\frac{1}{2}$  Fuss in der Höhe). Sie werden nicht mit Kamin versehen. Man breitet zuerst auf dem Boden eine 16 Zoll dicke Schicht von kleinen Kohlen aus, darauf errichtet man nach der Axe des Haufens mittelst der grossen Kohlenstücke, die man aneinander lehnt, einen Canal für den Zutritt der Luft, worauf man dann den Meiler mit kleineren Kohlen vollendet. Das Anzünden geschieht von oben in kurzen Zwischenräumen, von wo sich das Feuer abwärts verbreitet. Im Maass als die Verkohlung fortschreitet, bedeckt der Arbeiter die Oberfläche mit nasser Lösche, bis zuletzt der ganze Haufen unter dieser Decke steht. Ehe das Feuer gänzlich erloschen ist, löscht man den Meiler mit Wasser und zieht die Kohlen.

**Verkokung in offenen Oefen.** Brand<sup>2)</sup>, welcher im Jahre 1851 die Verkokung in offenen Oefen zu Gleiwitz in Oberschlesien beschrieb, führt an, dass dasselbe schon vorher im Fürstenthum Lippe-Schaumburg mit einer weichen, sehr stark backenden Kohle ausgeführt worden. Die Vortheile dieser Methode liegen nach seiner Erfahrung im Grossen darin, dass sie sehr wenig Anlagecapital erfordert und einen vorzüglichen, dichten Koke liefert.

<sup>1)</sup> Pelouze (der Aeltere), *Traité méthodique de la fabrication du Coak etc.* p. 9. Paris 1842. — <sup>2)</sup> Berg- und Hüttenmännische Zeitung. April 1851. Bd. X, S. 217.

Der Ofen besteht aus zwei langen Mauern *aa*, Fig. 37 bis 40, von 44 bis 60 Fuss Länge, 5 Fuss Höhe und 8 Fuss lichtem Abstand. Die Sohle

Fig. 37.



Fig. 38.

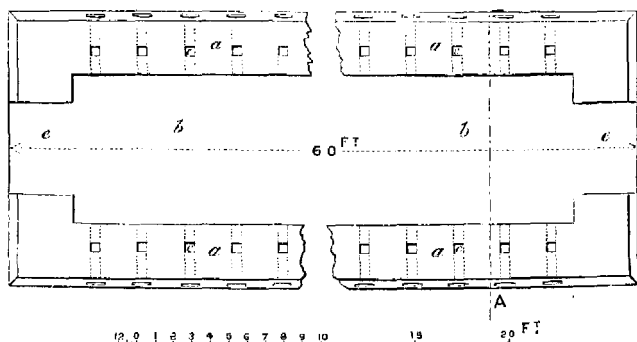
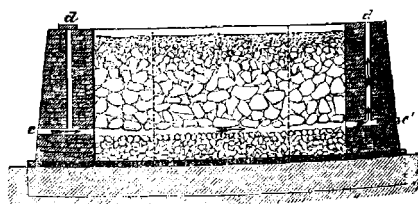
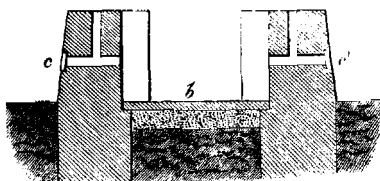


Fig. 39.

Fig. 40.



des Ofens zwischen diesen Mauern besteht zu unterst (der Trockenlegung wegen) aus einer Schichte gepochter Hohofenschlacke, darüber folgt ein Pflaster von auf die hohe Kante gestellten, feuerfesten Backsteinen; auch die innere Seite der Mauern ist von diesem Material. Jede Mauer ist mit einer Reihe von wagrechten Oeffnungen *cc'* versehen, welche jede mit einem senkrechten Canal in Verbindung steht. Bei der Beschickung des Ofens wird zuerst einer der Zugänge *cc* vermauert und durch den entgegengesetzten Kohlenklein eingefahren, ausgebreitet, angefeuchtet und festgestampft, so dass eine feste Kohlschicht gebildet wird, welche bis zu den Oeffnungen *c* hinaufreicht. Durch diese Oeffnungen *c* schiebt man nunmehr vorn 6 Zoll und hinten 4 Zoll starke Holzstücke ein, welche hinreichend lang sind, dass sie durch die Breite des Ofens hindurch in die gegenüberstehende Oeffnung *c'* hineinreichen. Alsdann fährt man fort befeuchtetes Kohlenklein bis zur Füllung des Ofens einzustampfen. Bei einer Länge über 40 Fuss wird das Beschicken sehr anstrengend. Wenn

sie so weit vollendet, so bedeckt man die Kohle mit einer 3 Zoll dicken Schichte Lehm oder Kohlenstaub und vermauert auch den zweiten Zugang *e*. Indem man nun jene Holzpfähle vorsichtig zurückzieht, bleibt eine Reihe von Canälen in der eingestampften Kohle, von deren Erhaltung das Gelingen des Processes wesentlich abhängt, um so mehr, als Beschädigungen dieser Canäle sich sehr schwer herstellen lassen. Vor dem Anzünden werden die senkrechten Canäle der einen Seite (wie in der Fig. 40). sämmtlich mit einem Backstein bedeckt; an der entgegengesetzten Seite bleiben zwar die senkrechten Canäle offen, aber die wagerechten Füchse werden mit einem Steine *c'* geschlossen. Man bewerkstelligt die Entzündung dadurch, dass man an der ersteren Seite leicht brennbares Holz einschiebt und anzündet; der Zug und mithin das Feuer geht alsdann in der Richtung der Pfeile, nach der entgegengesetzten Mauer und in dieser durch die Füchse *d*. Nach 6 oder 8 Stunden hat das Feuer diesen Weg zurückgelegt, worauf man die geschlossenen Füchse *c* und *d* öffnet, und die offenen Füchse *c d* schliesst. Man hat genau darauf zu sehen, dass sich das Feuer gleichmässig durch die Kohlenmasse verbreitet, um nicht später Störung zu erfahren. Man ändert die Richtung des Zuges durch die Füchse alle 2 bis 4 Stunden je nach der Beschaffenheit des Wetters. Im Fall der Process sich zu Ungleichmässigkeiten neigt, muss man ab- und zugeben, die einen Oeffnungen früher schliessend, die anderen länger auflassend; solche Unregelmässigkeiten, die bald von der Beschaffenheit der Kohle, bald von Mängeln der Beschickung herrühren, beeinträchtigen jederzeit das Ausbringen.

Die Leitung des Processes beschränkt sich fast ganz darauf, mittelst Stangen und Haken die querlaufenden Canäle für den Zug offen zu halten. Hat sich ein solcher Canal demungeachtet einmal verstopft, so ist es schwer, meist sogar unthunlich, ihn nachträglich wieder zu öffnen, und wenn sich mehrere Canäle nebeneinander verstopfen, so ist der Process unvermeidlich gestört. Bei windigem Wetter muss natürlich der Zug durch mehr oder weniger Schliessen der Canäle *d* gemässigt, es müssen alle Risse in der Lehmdecke, wenn sie im Verlauf der Arbeit solche zieht, sorgsam geschlossen werden, wie denn überhaupt alles von der regelmässigen Leitung des Zuges abhängt.

Nach etwa 8 Tagen ist die Verkokung somit vollendet, was man aus dem Austreten einer weissen Flamme aus *d* und daran erkennt, dass die Kohlenmasse sich mit einer durch die Decke gestossenen Stange hart anfühlt. Man verschliesst alsdann sämmtliche Zugänge, und nach 2 Tagen ist das Feuer so weit erloschen, dass man die eine Eingangsmauer niederreissen und die Kokes ausfahren kann. Die Kokesmasse findet sich stets in der Höhe der Canäle *c* in zwei wegerechte Schichten getrennt; von denen die obere besonders schönes Product enthält, oft in Stücken von 3 Fuss Länge und 1 Fuss Breite. Die Ausbeute beträgt für 1 Cubikmeter 500 bis 550 Kilogramme. Die Kohle verliert 20 Proc. ihres Gewichts, je nach ihrer Qualität mehr oder weniger. Auf diese Weise

gewonnene Kokes haben sich vortrefflich für die Cupolöfen bewährt, indem 1 Cubikmeter 330 bis 590 Kilogramme Gusseisen schmolzen, je für schwereren oder leichteren Guss.

Bei Saarbrücken hat man mit schlechtem Erfolg derartige Oefen von 10 Fuss Höhe mit 12 Reihen Zuglöcher übereinander versucht.

Mehrere Jahre nach dem Bekanntwerden der Schaumburger Oefen wurden dieselben in England patentirt. Am 28. Januar 1857 theilte Rodgers und Abercarn<sup>1)</sup> der Institution of mechanical engineers in Birmingham eine Abhandlung über Holzkohle und Kokes mit, worin folgende Stelle vorkommt: „Einige Zeit vorher hat der Schreiber dieses von einer Holzverkohlung in kleinen Oefen gehört, welche in Westphalen in Gebrauch sein sollen; die Form dieser Oefen und das Princip, was ihnen zu Grunde liegt, brachte ihn auf den Gedanken, sie für die Verkokung zu versuchen etc.“ Nach der Beschreibung und Zeichnung sind sie identisch mit den beschriebenen, und es scheint Rodgers entgangen zu sein, dass sie schon vorher für Steinkohle gebräuchlich waren.

Das Princip dieser Verkohlung ist nicht schwer zu verstehen. Wenn die Kohle in den querlaufenden Canälen sich entzündet und der Luftzug durch dieselbe in Gang gekommen ist, so wird die Wärmeentwicklung theils von der Verbrennung dieser Kohle, theils von der Verbrennung der flüchtigen Producte der zersetzten Kohle ausgehen. Die Verkokung geht deshalb gleichzeitig auf- und abwärts. Da die Kohlenmasse dicht bedeckt ist, so kann die Luft zur Unterhaltung der Verbrennung nur durch die Oeffnungen von der Seite aus eindringen. Gegen Ende der Verkokung sammelt sich etwas Theer unter der Lehmdecke, so dass der Durchgang der Luft in senkrechter Richtung völlig unmöglich wird.

In Südwaies und einigen anderen Gegenden Englands hat man solche Oefen von 15 Fuss lichter Breite. Die querlaufenden Canäle können auch statt mit Holzstücken durch geeignetes Aufsetzen grösserer Kohlenstücke gebildet werden. Bei ungleichem Korn bringt man die kleinen Kohlen oben, die grossen unten hin. In diesen breiten Oefen braucht man zum gehörigen Anzünden 24 bis 36 Stunden. Um den gleichmässigen Fortgang der Verkokung wahrzunehmen, pflegt der Arbeiter auf die Decke zu steigen und durch Einstossen einer Eisenstange zu sondiren; findet er Kokes in ungleichen Tiefen, z. B. an einer Stelle höher, so schliesst er dort die Zugöffnungen. Nach etwa 7 Tagen können die Kokes in der beschriebenen Weise gezogen werden.

„Diese neuen Oefen,“ schreibt Rogers, „haben sich durchaus bewährt; sie sind auf einigen grossen Eisenhütten Englands im Gebrauch und werden auf anderen eingeführt. Die geringen Anlagekosten, die Ersparniss an Arbeit und Unterhaltung, die grössere Ausbeute ist geeignet, die übrigen üblichen Verkokungsarten zu verdrängen. Die geeignetsten Dimensionen sind 14 Fuss weit, 90 Fuss lang und  $7\frac{1}{2}$  Fuss hoch, bei

<sup>1)</sup> Proceedings of the Inst. Mech. Engl. p. 81. 1857.

150 Tonnen Inhalt.“ — Nach Rogers sollen die Anlagekosten pr. Tonne Kokes aus Kohlen von Wales nur 4 L. betragen. An einigen Orten hat man die Einrichtung getroffen, dass die Steinkohlen gleich vom Transportwagen in den Ofen gestürzt und ebenso die Wagen zum Aufladen der Kohlen in den Ofen gefahren werden können, wobei natürlich noch mehr Arbeitslohn erspart wird. Es genügt, die Oefen rauh auszumauern und inwendig mit einem Futter von feuerfesten Steinen zu versehen, ohne Verstreibungen von Eisen. Die Angabe Rogers, wonach die Ausbeute nahezu dem Kohlenstoffgehalt der Kohle gleichkäme, ist unmöglich, und beruht darauf, dass die Kokes beim Ablöschen bis zu 22 Proc. Wasser aufnehmen. — Bei einem Besuch der grössten Eisenwerke in Südwalles fand der Verfasser die Angaben über diese Oefen nicht übereinstimmend. Auf der Dowlais-Eisenhütte sind sie wieder aufgegeben. Die Ebbe-Vale-Eisencompagnie fand sie für eine gewisse Art Kohle geeignet, aber für die dortige gute Kohle unökonomisch und verschwenderisch, denn die grossen Kohlenstücke, welche die wagrechten Canäle bilden, brennen grossentheils weg.

**Geschlossene Kokeöfen.** In ihrer einfachsten Form sind diese Oefen eine Kammer aus feuerfesten Steinen, von oben gewölbt, mit einer Abzugsöffnung im Gewölbe und einer andern Oeffnung an der Sohle.

Parkes <sup>1)</sup> beschrieb vor vielen Jahren ähnliche Oefen aus der Gegend von Sheffield von kreisrunder Form, 10 Fuss im Durchmesser und 19 Fuss hoch; mit einem Gewölbe von  $3\frac{1}{3}$  Fuss Höhe. Er giebt die folgende, treffliche Beschreibung von dem Kokungsprocess in Oefen, welche auch noch heutzutage ihre volle Geltung besitzt. Wenn die Oefen einmal die gehörige Hitze angenommen haben, so geht der Process Tag und Nacht, ohne besondern Aufwand an Feuerungsmaterial vor sich. Man stürzt durch die Gichtöffnung Kohlenklein, bis der Ofen auf die Höhe der Gewölbwiederlager gefüllt ist, worauf man die Kohle mit der Krücke ausgleicht und die Thür mit trocken aufgesetzten Steinen schliesst. Die Hitze der Ofenwände von der vorhergehenden Operation ist mehr als hinreichend, um die eingetragene Kohle in Brand zu bringen, worauf die durch Fugen jener trocknen Mauer eindringende Luft die Verbrennung unterhält. Nach 2 bis 3 Stunden ist es Zeit sie zu dämpfen, indem man die Steine der Eingangsthür bis auf die oberste Zeile zustreicht. Auch diese wird am nächsten Morgen, also nach 24 Stunden vom Anzünden an, geschlossen. Nur die Gicht bleibt bis zum Erlöschen der Gichtflamme offen, worauf man sie mit einer Platte und eine Lage Sand schliesst. So bleibt der Ofen mit seinem Inhalt unter völligem Abschluss der Luft noch 12 Stunden stehen, worauf man die Eingangsthür einbricht und die Kokes mit Krücken auszieht. Die Beschickung beträgt etwa zwei Tonnen, und liefert einen dichten, sehr har-

<sup>1)</sup> Chemical Catechism. 12. Ausgabe. p. 453. 1826.

ten, lichtgrauen, metallglänzenden Koke, der für strenge Hitze sehr gesucht ist.

Unter diesen Umständen und unter dem Einfluss der glühenden Ofenwände wird die Steinkohle zersetzt. Die flüchtigen Producte mischen sich mit der eindringenden Luft, fangen bei der Hitze Feuer und werden, indem sie verbrennen, zu einer neuen Quelle von Hitze. Indem man so die Verbrennung an der Oberfläche der Kohle unterhält, schreitet die Verkokung stufenweise von oben nach unten vor.

Es ist evident, dass die Kohle unterhalb der obersten, brennenden Schicht sich genau in der Lage befindet, wie bei der Verkokung in geschlossenen Gefässen, da nach jetziger Praxis die Luft in der Regel über dem Niveau der Kohle eintritt. Die flüchtigen Producte und Gase steigen daher in einem ununterbrochenen Strom auf, bis die unterste Schicht Kohle zersetzt ist. Es lässt sich daraus schliessen, dass die Hitze, wodurch die Verkokung bewerkstelligt wird, zum bei weitem grössten Theil durch Verbrennung der flüchtigen Producte entwickelt wird.

Man hat die Oefen bald rund, bald oval, bald rechteckig und in den verschiedensten Dimensionen gebaut; immer handelt es sich dabei um folgende Hauptgesichtspunkte: Zunächst die Wärme des Ofens soviel wie möglichst zusammenzuhalten, dann die Luftzufuhr so zu halten, dass die flüchtigen Producte möglichst vollkommen verbrennen; ferner die verlorene Hitze auszunutzen, sei es, dass man von oben nach unten, sei es dass man von unten nach oben verkoket; endlich das Ausziehen der fertigen Kokes zu erleichtern und zu beschleunigen, theils um Arbeit zu ersparen, theils um dabei weniger Wärme zu verlieren.

Um die Wärme besser zusammenzuhalten, hat man die Wände stärker gemacht, den Ofen von oben mit Sand oder sonst einem schlechten Wärmeleiter bedeckt; auch zwei Gewölbe übereinander gelegt, durch deren Zwischenräume die Verbrennungsproducte passiren; endlich je zwei Oefen mit den Rücken aneinander gebaut. — Was die Luftführung anlangt, so hat man die Eintrittsöffnungen für die Luft mehr vertheilt, in die Seiten und Rückwände verlegt, und in der Vorderwand ganz und gar unterdrückt. Um die verlorene Hitze zu gute zu machen, hat man die Verbrennungsproducte unter der Sohle des Ofens hindurch oder an den Seitenwänden nieder oder um dieselben herum geleitet. Zum Zweck der rascheren Entleerung hat man den untern Theil des Ofens viereckig, vorn etwas weiter als hinten, angelegt und dann auf der Sohle eine Art Schleife oder Zug angebracht, welche aus einem starken eisernen Querbalken besteht, mit einer rechtwinklig daran befestigten Eisenstange, etwa wie der Stiel am Rechen, welche so lang ist, dass sie um einige Fuss aus dem Ofen hervorragt. Dieser Zug befindet sich während der Verkokung im Ofen, und wird nach der Verkokung mit einer Winde verbunden und mit der ganzen Kokesbeschickung ausgezogen.

Oft setzt man nur den Querbalken allein ein und führt die als Handhabe dienende Stange erst unmittelbar vor dem Ziehen durch eine in der



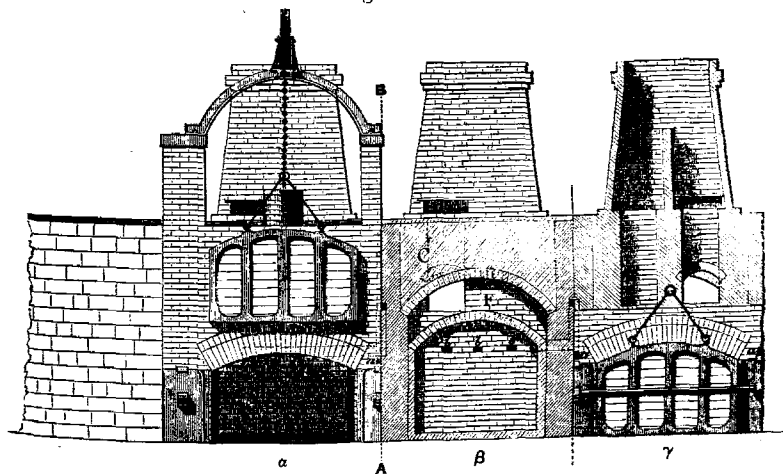
Ofensohle angebrachte Rinne ein. Auf diese Art leiden die Eisentheile weniger. Statt die Kokemasse auf einmal durch die Vorderseite des Ofens auszuziehen, kann man sie auch durch die Rückseite hinausschieben, wie dies in Cyfartha und zu Beaufort geschieht<sup>1)</sup>. — Die Kokes werden nach dem Ziehen sogleich mit Wasser gelöscht.

Der Eingang zum Ofen wird entweder unmittelbar zugemauert oder es dient ihm als Thür ein mit Mauerwerk ausgefüllter Eisenrahmen. Eine solche Ofenthür kann aus zwei Flügeln bestehen, welche in Angeln gehen, oder aus einem einzigen Stück, welches sich an Rollen und Gegengewicht auf- und abbewegt. Die Beschickung geschieht von oben durch die Gewölböffnung, indem man über eine Reihe von Oefen weg ein Schienengeleise legt.

Die Beschreibung einiger Kokesöfen mögen als Beispiele der verschiedenen nach einander aufgetretenen Constructionen dienen.

**Kokeofen von Cox.** Der Ofen von Cox wurde im Jahre 1840 patentirt. Die nachstehende Abbildung, Fig. 41 bis 43, ist von der Ebbe-Vale-Eisencompagnie mitgetheilt. Der Ofen besteht im Wesentlichen

Fig. 41.



aus einer nahezu rechtwinkligen Kammer von Backsteinen mit Tonnen-  
gewölbe, an der Vorderseite offen. Der Boden ist eben, mit einer schwachen  
Neigung nach vorn; ebenso erweitert sich der Abstand der Seitenwände  
etwas nach vorn. Ueber dem Schlussgewölbe befindet sich ein zweites

<sup>1)</sup> Eine Abbildung eines solchen Apparates giebt Dieudonné in seiner Abhandlung „Sur la fabrication du Coke a Forbach et Hirschbach“. Annal. des Mines [5.] T. XV, p. 489.

Gewölbe, welches die Seitenwände ziemlich hoch überragen, und der so gebildete nach der Länge des Gewölbes laufende Zwischenraum *C* ist mit einer

Fig. 42.

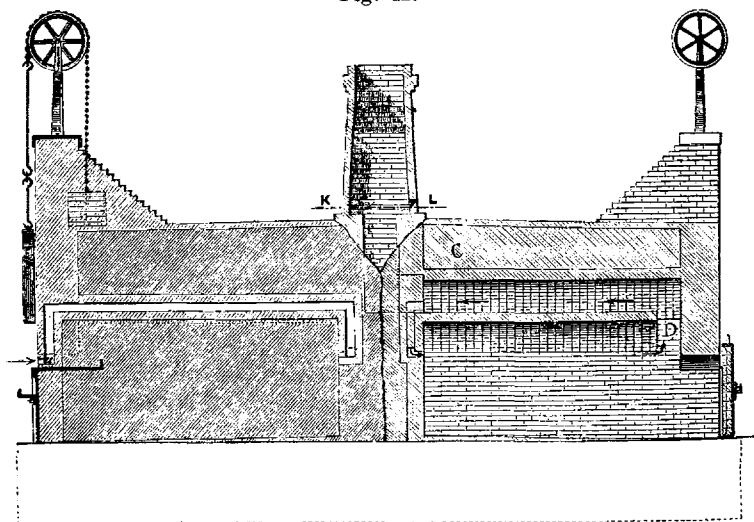
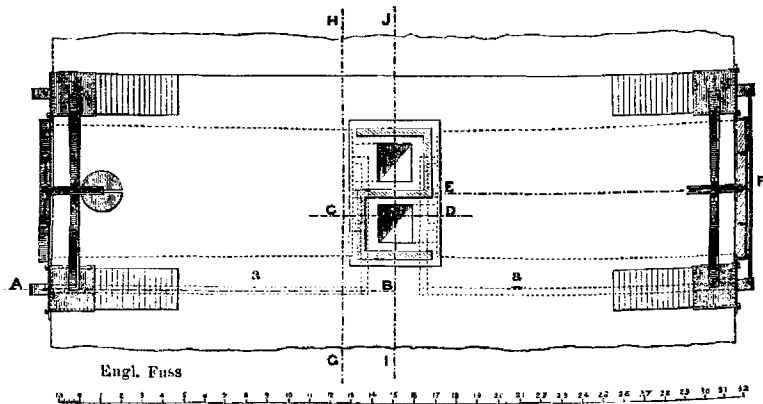


Fig. 43.



starken Schicht Sand ausgefüllt, um die Wärme zusammenzuhalten. An der vordern Seite jedes Ofens zur Rechten ist ein Zugcanal *a* angebracht, welcher nach einander aufwärts, rückwärts, und dann wieder abwärts, hierauf der obern und Rückseite des Ofens entlang geht und durch diese Rückseite an drei Stellen nach innen mündet. Das untere Gewölbe stösst mit seiner Stirn nicht dicht an die Vorderwand, so dass ein Durchgang *D* bleibt, der das Innere des Ofens durch den Zwischenraum zwischen beiden Gewölben *F* mit dem an der Rückseite befindlichen, für je zwei Oefen gemeinschaftlichen Kamin verbindet, der jedoch an seiner Basis durch eine

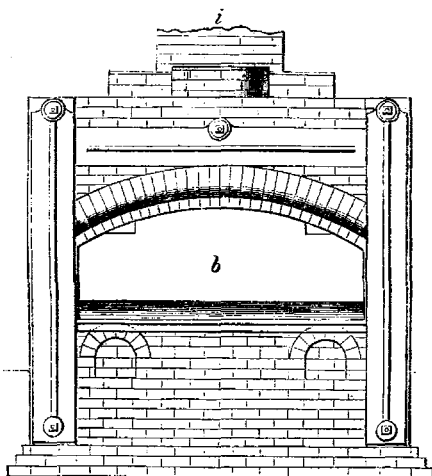
Scheidewand in zwei Fächse, einer für jeden Ofen, getheilt ist. Jeder dieser Fächse ist mit einem Register zum Reguliren des Zuges versehen; die Eingangsthür ist mit einem eisernen, ausgemauerten Rahmen, mit Rolle und Gegengewicht verschliessbar. Ist diese Thür niedergelassen, so schiebt man einen eisernen Bolzen vor. Die Beschickung wird von vorn eingetragen, und gleichmässig auf die Dicke von  $3\frac{1}{2}$  Fuss ausgebreitet, worauf man die Thür herablässt und mit Thon verstreicht. Die zur Verbrennung nothwendige Luft tritt an der Vorderseite bei *a* ein, an der Rückseite aus den drei Oeffnungen *b* aus. Die Gase und Dämpfe der Verkokung gehen durch den Zwischenraum zwischen dem untern Gewölbe und der Vorderwand hindurch und von da zwischen den zwei Gewölben weiter nach dem Kamin. — Die Cox'schen Oefen sind ziemlich kostspielig in der Anlage, sollen sich aber praktisch bewährt haben, denn der Luftzutritt lässt sich mit Sicherheit reguliren, und der Zerstreung der Wärme ist möglichst begegnet. — Man pflegt die Kokes vor dem Ziehen mit Wasser zu löschen, weil man glaubt, den Schwefel vollständiger abzuschneiden; sicher ist, dass man dadurch der Ofensohle sehr schadet und häufiger Ausbesserung veranlasst.

Parry von dem Eisenwerk von Ebbe Vale hat nach seiner Mittheilung (April 1861) an diesen Oefen eine wichtige Verbesserung angebracht; welche sich besonders für die Verkokung von Förderkohle eignet. In der Rückwand sind vier senkrechte Canäle verbunden mit ebenso vielen Canälen unter dem Boden nach der Länge des Ofens. Die zur Verbrennung erforderliche Luft tritt lediglich von vorn, aber in den Zwischenraum zwischen beiden Gewölben, also nicht direct in den Ofenraum ein und die Gase, welche sich entwickeln, werden somit ausserhalb dieses Raumes verbrannt. Die Producte dieser Verbrennung circuliren in jenem System von Canälen der Ofenwände und Sohle, so zwar, dass sie in zwei davon abwärts und nach vorn, in den beiden anderen wieder zurück und aufwärts nach dem Kamin gelangen. So erhitzen sie die Kohlenbeschickung von aussen durch die Ofenwände hindurch. Man sieht aus dem Kamin keine Flamme, wie bei den alten Oefen, so dass die entwickelte Wärme ziemlich vollständig dem Verkokungsprocess zu gute kommt. In der That soll man in diesen Oefen um 50 Proc. mehr Förderkohle verkoken können, als in den alten und dies mit grösserer Ersparniss. In diesen neuen Oefen lässt sich eine 4 Fuss dicke Schicht Förderkohle bis zur Sohle hindurch gleichmässig verkohlen, während bei den alten schon bei einer 3 Fuss starken Beschickung eine 6 Zoll dicke Schicht unvollständig verkoket blieb.

**Kokeofen von Jones.** Der Jones'sche Ofen, Fig. 44 bis 50, ist ganz aus Backsteinen; die Sohle ist viereckig und von *a* nach *b* geneigt, die Seitenwände sind senkrecht und überwölbt. In der Vorderseite ist ein mit einer Hängethüre verschliessbarer gewölbter Eingang. In der Mitte des Gewölbes befindet sich die Gicht *s*, an seinem hintern Ende ein

in die Quere laufender Schlitz *m*; beide Oeffnungen werden mit passenden Deckeln und Sand verschlossen. In der Rückwand münden zwei gewölbte

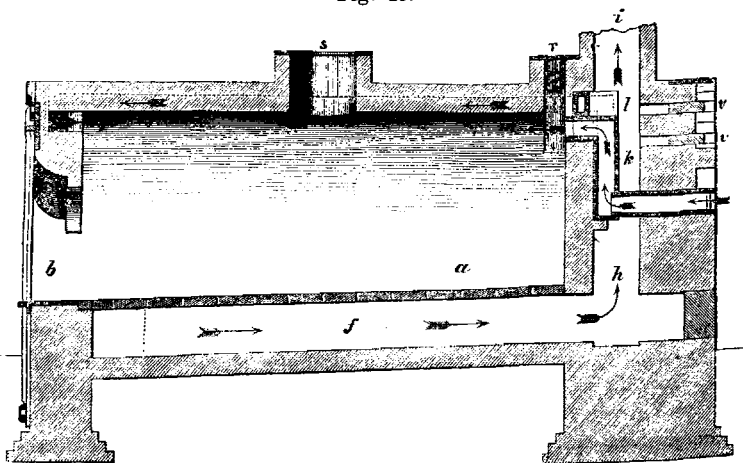
Fig. 44.



Füchse *cd*, Fig. 48 a. S. 184, deren Verlängerungen wagerecht unter der Sohle hergehen, und senkrecht mit dem Kamin *i* in Verbindung stehen. Dieser letztere ist 8 Fuss hoch, 14 Zoll weit, und mit einem Register versehen. Die unter der Sohle durchgehenden Canäle werden von den Oeffnungen *mm*, Fig. 44 und 46, aus gereinigt. Durch den Kamin *i* gehen zwei eiserne Röhren *kl*, welche mit der äussern Luft in Verbindung stehen und mit Klappen gesperrt werden können. Die eine Röhre *k* mündet bei *m* in die Rückwand, die andere *l* durch Vermittelung von Canälen *on* in die Vorderwand bei *p* in den Ofen.

Die Oeffnungen *vc*, Fig. 45, dienen als Schaulöcher und sind für gewöhnlich verschlossen. Das hohe Fundament des Ofens hat seinen Grund lediglich in der schlechten Bodenbeschaffenheit.

Fig. 45.



Man beschickt diesen Ofen mit  $4\frac{1}{2}$  Tonne grober Förderkohle, welche man vorher mit 1 Tonne zwischen Walzen zerquetschtem Pech aus Steinkohlentheer mischt. Diese Mischung wird durch die Gicht eingetragen und

gehörig ausgebreitet; während dessen ist der Eingang mit einer trocknen Mauer aus losen Steinen zugesetzt; in einigem Abstand davon befestigt man

Fig. 46.

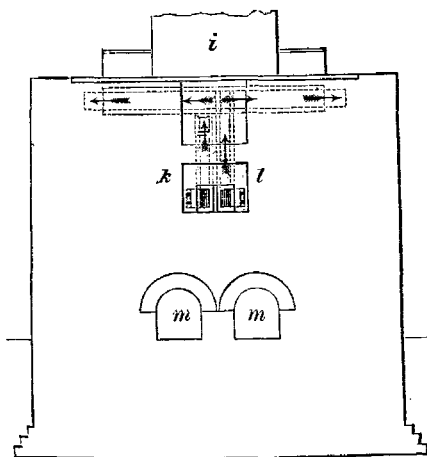
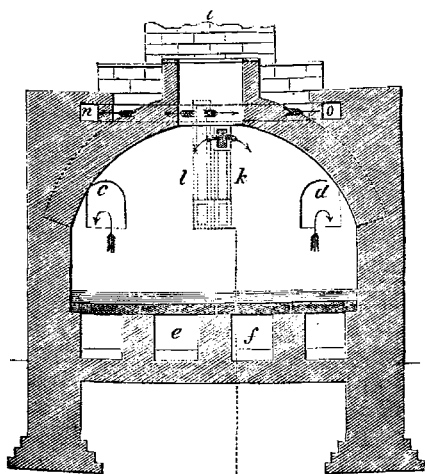


Fig. 47.



eine Thür von Eisenblech mittelst einer vorgeschobenen Eisenstange. Der Zwischenraum zwischen der eisernen Thür und der Mauer des Eingangs wird mit Kokelösche ausgefüllt, um alle Luft abzuhalten. Wenn der Ofen im Gang ist, so halten die Ofenwände Hitze genug, um jede folgende Beschickung in Brand zu bringen. Ist dieses geschehen, so tritt die Luft zur Verbrennung von der Rückseite aus durch die eisernen Röhren ein und wird auf diesem Weg gehörig vorgewärmt. Ein Theil dieser Luft geht durch die Röhre *k* bei *m* in den Ofen. Ein anderer Theil durch das Rohr *l*; dieser theilt sich, zur Hälfte nach dem Fuchs *n*, zur Hälfte nach dem Fuchs *o* gehend, und tritt erst in der Vorderwand bei *p*, wo *o* und *n* sich vereinigen, Fig. 49 a. f. S., in den Ofen ein. Es wird daher der Ofen mit erhitzter Luft gespeist, deren Quantität durch die Klappen beliebig regulirt werden kann. Die flüchtigen Producte entweichen durch *cd* an der Rückseite, ziehen zunächst abwärts, dann unter den zwei Seitencanälen der Sohle nach vorn, durch

die zwei mittleren zurück, um durch die Füchse *gh* in den Kamin abzu ziehen. Auf diese Weise wird, wie man sieht, die Ofensohle wie eine Gasretorte erhitzt, und der Ofen zeigt durch die Schaulöcher überall eine gleichförmige, helle Rothglühhitze.

Es bedarf 36 Stunden, um eine Beschickung zur Gare zu bringen, aber um der bessern Zeiteintheilung willen arbeitet man nach 48stündigem Turnus. Nach Beendigung des Processes findet man die verkokte Masse mehr oder weniger von den Wänden und der Rückwand des Ofens losge-

zogen; man lässt sie, ehe man sie herausschafft, vorher etwas abkühlen. Der Zug zum Herausschaffen besteht aus zwei gusseisernen rechtwinklig

Fig. 48.

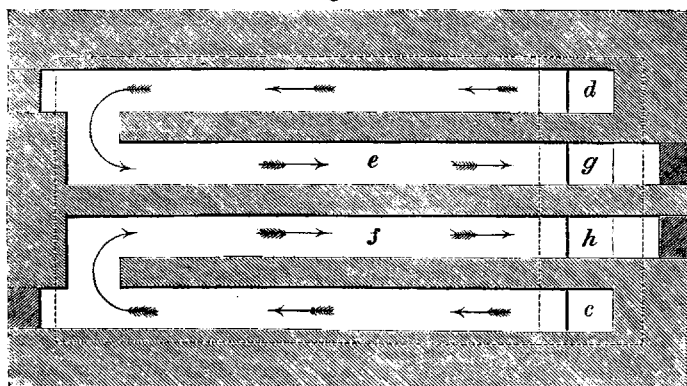
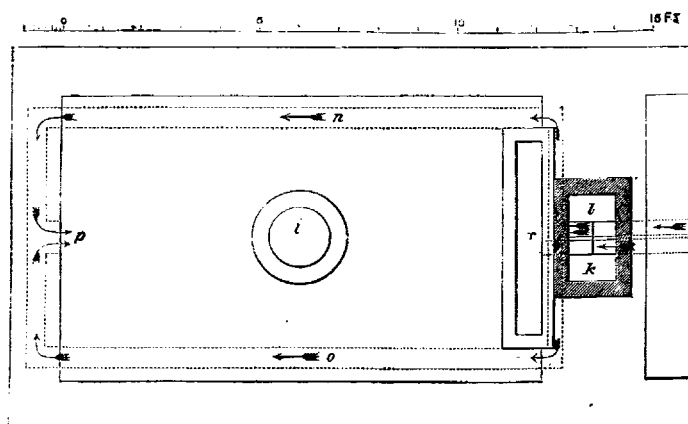


Fig. 49.



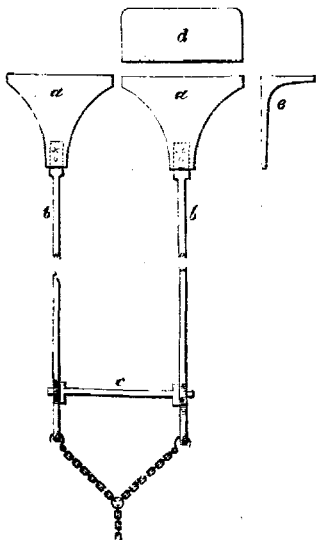
zusammenstossenden Platten *a* und *d*, Fig. 50, welche eine Art Krücke *e* bilden, und der schmiedeeisernen mit dem Bolzen *c* verbundenen Zugstange *bb*, woran die Kette befestigt ist. Dieser Zug wird erst am Ende des Processes in den Ofen eingeführt, zu welchem Ende man zwei Eisenstäbe auf die Oberfläche der Kokesmasse wie Eisenbahnschienen neben einander legt, auf diese die Krücke aufsetzt und gegen die Rückwand zurückschiebt, bis der senkrecht abgebogene Theil *d* in den Zwischenraum zwischen der Mauer und der Kokesmasse einsinkt. Alsdann zieht man die Schienen hervor, um damit die zweite Krücke ebenso an ihre Stelle zu bringen. Ist dies geschehen, so spannt man an die Zugkette eine starke Winde und zieht damit die ganze Kokemasse auf einmal aus dem Ofen, worauf man sie sogleich mit Wasser löscht. Dadurch, dass man

den Zug nicht während der Verkokung im Ofen lässt, findet weit weniger Abnutzung des Eisens statt.

Die beschriebenen Oefen stehen je zehn in zwei Reihen und sind mit einer Gichteisenbahn zum Beschicken versehen.

Man will 65 Proc. des Gewichts der Kohle ausbringen; die Kokes sind fest, glänzend und zum Eisenschmelzen vorzüglich geeignet. Die Verkokungskosten berechnen sich (ausschliesslich der Beschaffung des Theerpechs zu etwa 9 Fl. die Tonne) auf 36 bis 45 Kr. per Tonne Kokes.

Fig. 50.



Als Hauptvorthelle dieser Art zu verkoken werden namhaft gemacht: 1) Einführung von Luft, welche mittelst der verlorenen Hitze vorgewärmt ist. 2) Eintritt der Luft unmittelbar unter der Decke des Ofens, also so hoch über der Kokesoberfläche wie möglich, wodurch einestheils die flüchtigen Producte vollständig verbrannt, andererseits die Kokes gegen Abbrand möglichst geschützt werden. 3) Schonung des gusseisernen Zuges.

Die Bedeckung der Oberfläche der Kohlenmasse mit gepochten Schlacken, Erzabgängen etc. als Schutz gegen Abbrand hat sich nicht bewährt.

Wo man die Sohle der Kokesöfen heizt, theilt sich die Kokesmasse stets in

zwei Schichten nach einer wagerechten Linie, welche die der niedersten Temperatur ist.

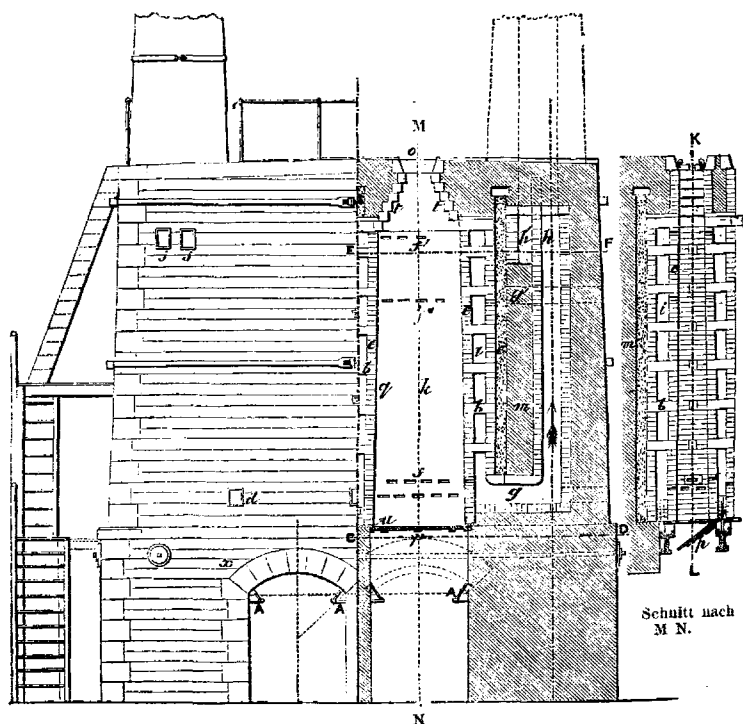
**Oefen der Gebrüder Appolt.** Die nachfolgende Beschreibung <sup>1)</sup>, bis auf einige spätere praktisch nöthige Abänderungen von den Erfindern mitgetheilt, ist einem Ofen bei Gebrüder Pinart zu Marquise (Pas de Calais) entnommen, der im September 1857 in Gang gesetzt wurde.

Der Ofen, Fig. 51 bis 54, besteht aus einem grossen, rechtwinkligen, durch 0,12<sup>m</sup> dicke Zwischenwände in eine Reihe von 12 Abtheilungen *kk* getheilten Viereck von 5,23<sup>m</sup> Länge, 3,49<sup>m</sup> Weite und 4,00<sup>m</sup> Höhe. Jede dieser Abtheilungen ist eigentlich ein für sich bestehender Ofen, an der Sohle 1,24<sup>m</sup> tief und 0,45<sup>m</sup> weit, oben 1,12<sup>m</sup> tief und 0,33<sup>m</sup> weit. Jeder derartige Ofen hat übrigens seine besonderen Wände, indem er von oben bis unten durch einen freien Zwischenraum *i*, Fig. 51 a. f. S., von dem Nachbarofen getrennt ist; sämmtliche Zwischenräume aller zwölf Abtheilungen stehen untereinander in Verbindung und bilden so eigentlich einen einzigen zusammenhängenden Raum.

<sup>1)</sup> Annal. des Mines [5.] T. XIII, p. 417.

Die Aussenwände des Gesamtofens enthalten ringsum sogenannte Füllungen *ee*, um die Zerstreung der Wärme zu hindern. Um dem

Fig. 51.



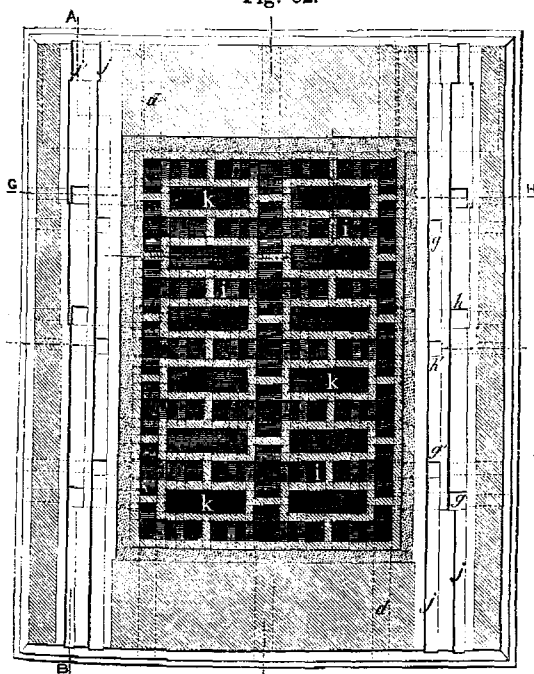
Ganzen und den Theilen gegeneinander mehr Festigkeit zu geben, gehen in den Zwischenräumen zwischen den Einzelöfen eine Anzahl überbundener in der Quincunx angeordneter Steine (etwa 60 in jeder Abtheilung) von Mauer zu Mauer durch. Die beiden schmalen Seitenmauern der Einzelöfen gehen ungebrochen senkrecht, während sich die beiden breiten Seitenmauern durch allmähliges Einrücken der oberen Backsteineilen zur Mündung oder Gicht *o* zusammenziehen; den Boden bildet eine gusseiserne Klappe *p* von 0,02<sup>m</sup> Dicke. Die Zwischenwände der Abtheilungen ruhen auf 0,03<sup>m</sup> dicken, ihrer Länge nach von 0,24<sup>m</sup> starken Backsteingewölben getragenen, Eisenbalcken *u*. Die Gewölbe, welche auch durch gusseiserne Säulen ersetzt werden können, bilden einen freien Raum unter jeder Abtheilung, dessen Boden mit einer 0,27<sup>m</sup> starken Lage Backsteinen ausgemauert ist. Unter jeder der beiden Reihen von Einzelöfen, von einem Ende des Gesamtofens zum andern, gehen Gewölbe zur Entleerung der ersteren durch.

Die Aussenwände gehen eine kurze Strecke von unten auf bis *D*, Fig. 53 a. S. 188, senkrecht und von da mit einer gleichmässigen Neigung einwärts.



Die als Sohle dienende Klappe ist mit drei querlaufenden Eisenstäben verstärkt und wird mittelst derselben durch einen starken Riegel geschlossen,

Fig. 52.



der mit beiden Enden in das Gewand der Klappe eingreift. Der Dorn, um welchen sich die Angel der Klappe dreht, ist verlängert und geht in ein vierkantiges Ende aus, worauf ein Schlüssel (wie zum Klavierstimmen) passt, den man durch ein in der Mauer ausgespartes Loch einführt, wenn man die Klappe in Bewegung setzen will.

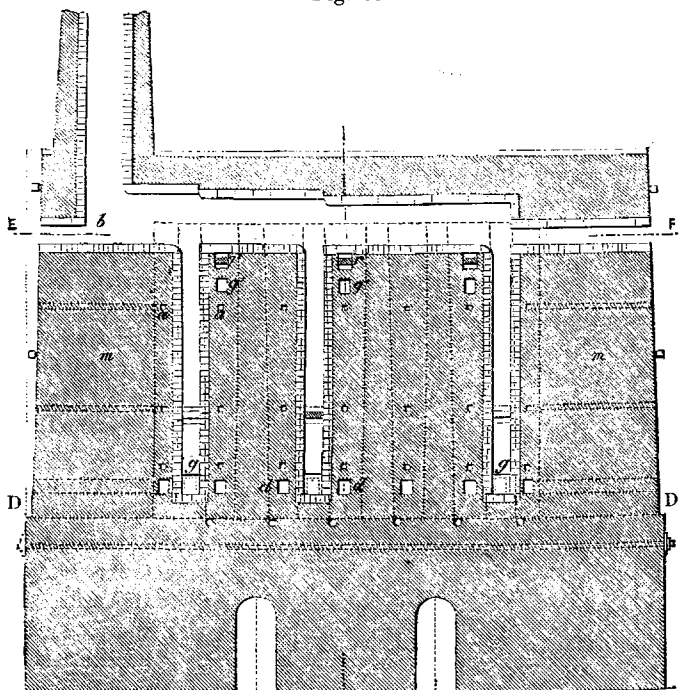
Je  $0,42^m$  und je  $0,57^m$  über dem Boden der Scheidewände sind zwei horizontale Reihen  $f$  von Oeffnungen  $f$

angebracht ( $0,14^m$  breit und  $0,02^m$  hoch), neun an jeder langen und drei an jeder schmalen Seite. Im obern Theil unter der Gicht jedes Einzelofens befinden sich drei ähnliche Oeffnungen  $f'$ , Fig. 51, und etwas tiefer vier weitere  $f''$ , aber nur an der langen Seite. Durch diese Oeffnungen gehen die flüchtigen Producte der Verkokung in die Zwischenräume zwischen den Oefen, worin sie mittelst atmosphärischer Luft, die durch Oeffnungen in der langen Seite des Ofens eintritt, verbrannt werden. Die auf diese Weise erzeugte Hitze soll mehr als zureichen, um die Zersetzung der Steinkohlenbeschickung zu bewerkstelligen. Die Zweckmässigkeit der Oeffnungen  $f'$  und  $f''$  hat sich durch die Erfahrung bestätigt, denn wenn die theerigen Producte lediglich durch die Kokesmasse nach unten, also durch  $f$  entweichen, so könnte leicht der Weg durch abgesetzte Kohle verlegt werden. Man hat jenen Oeffnungen absichtlich eine geringe Weite gegeben, damit beim Beschicken nur wenig Kohlenklein hineinfällt; dies folgt dann der Schwindung der übrigen Kohlenmasse, wodurch die Oeffnungen wieder frei werden.

In den beiden langen Seitenwänden des Ofens gehen Canäle  $gg'$ , welche die Verbrennungsproducte aus den Zwischenräumen zwischen den Einzelöfen

zu den Kaminen leiten, zwölf an der Zahl, je drei unten und je drei oben. Die unteren sind viereckig,  $0,25^m$  hoch und breit; sie laufen zunächst wage-

Fig. 53.



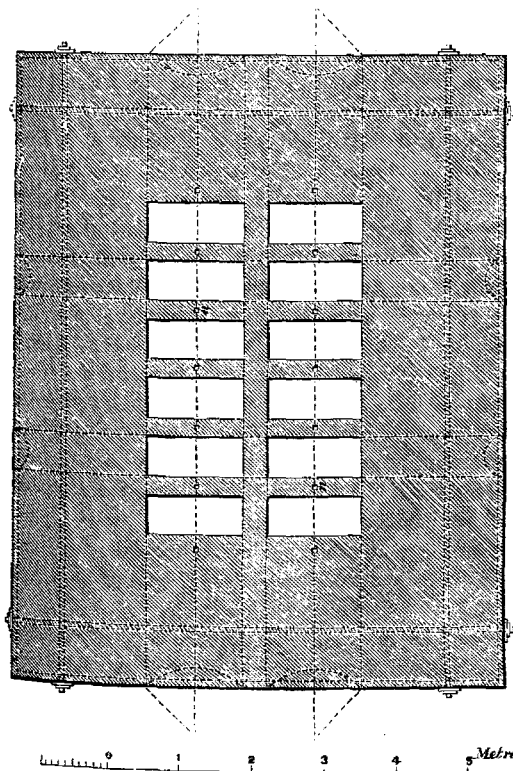
recht bis etwa in die Mitte der Aussenwand und steigen daselbst senkrecht hinab in einen tiefer gelegenen wagerechten Gang *h*, Fig. 52. Die oberen haben  $0,20^m$  Höhe und  $0,17^m$  Weite; auch sie laufen anfangs wagerecht wie die oberen, steigen aber von der Mitte der Aussenwand aufwärts, wo sie in einen zweiten wagerechten Canal *h'*, parallel dem ersten, einmünden. Sämmtliche senkrechte Canäle sind mit Schiebern zum Reguliren des Zugs versehen.

Die wagerechten Canäle haben alle gleiche Höhe,  $0,54^m$  bis  $0,67^m$ . In den beiden nach aussen gelegenen Canälen ( $0,25^m$  bis  $0,29^m$  Weite) münden die sechs aufsteigenden; die sechs absteigenden in den beiden inneren Canälen ( $0,17^m$  weit), welche durch eine Zunge aus einem stehenden Stein getrennt sind, und mit einem Kamin von  $0,48^m$  im Geviert und  $5,00^m$  Höhe über dem Ofen in Verbindung stehen. Dieser Kamine sind zwei an jeder Seite; sie sind, entsprechend den in sie einmündenden liegenden Canälen, mittelst einer Scheidewand in zwei Theile getheilt. Bei *jj* sind verschliessbare Oeffnungen nach aussen zum Reinigen.

Die Zwischenräume zwischen den Oefen, sowie diese selbst, sind an der ganzen innern Fläche mit feuerfesten Steinen gefüttet. Hier und da,

so bei *e*, Fig. 52, lässt man Lücken in der Mauer *m* wegen der Ausdehnung. Von oben ist der Ofen mit gusseisernen Platten bedeckt, welche man gegen die langen Seiten des Ofens schwach neigt.

Fig. 54.



Die mit Schieber versehenen Oeffnungen *aa* in Mauern und Gewölben dienen zu gleicher Zeit zum Zutritt der Verbrennungsluft und als Schaulöcher. Die Oeffnungen *d, d*, Fig. 51 und 52, dienen zum Reinigen der Zwischenkammern.

Die Beschickung geschieht von der Gicht der Oefen aus, die Entleerung der Gewölbe unter den Einzelöfen von unten mit Karren zum Abfahren der Kokes. Die schrägen, vorspringenden Eisenplatten *AA* unter der Klappe dienen dazu, den Fall der Kokes zu brechen und die zu starke Zertrümmerung der Masse zu hindern.

Für die Ingangsetzung ist jeder Einzelofen vorübergehend mit einem

Rost versehen, und die Ofenwände sind bis auf 0,3<sup>m</sup> über demselben mit feuerfesten Steinen schräg ausgemauert, um das Anhängen von Aschenschlacke u. dergl. zu verhindern. Man zündet auf dem Rost alsdann ein mässiges Feuer an und unterhält dasselbe durch Kohlen, die man durch die Gicht einstürzt. Diese bleibt so lange offen, bis die Wände rothglühend sind; von da an schliesst man sie theilweise oder ganz, so dass die Flamme gezwungen wird, ihren Weg durch die kleinen Oeffnungen in die Zwischenräume des Ofens und von da weiter durch die verschiedenen Canäle zu nehmen, wobei sie den Ofenkörper gehörig erhitzt. Auch dadurch, dass man die Oeffnungen für den Luftzutritt nur theilweise verschliesst, nehmen die Verbrennungsproducte unter Andern auch ihren Weg durch die Umfassungsmauern, und beschleunigen so ihre Austrocknung. Nachdem man 8 oder 10 Tage mit steigendem Feuer angeheizt hat, erreicht der Ofen die zur Verkokung nöthige Temperatur von 1200° bis 1400°C. Man

entfernt nun den Rost und die kleine schräge Mauer über demselben, schliesst und befestigt die Bodenklappe und bedeckt dieselbe mit einer 0,3<sup>m</sup> dicken Kohlenlösch, theils um die Klappe gegen die Hitze zu schützen, theils um Wärmeverlust zu hindern, theils um des luftdichten Verschlusses willen. Hierauf beschickt man den Ofen, legt den Deckel auf die Gicht und dichtet ihn mit Kokestaub oder Lehm. Die Gase und Dämpfe, welche sich sofort durch die Hitze der Ofenwände entwickeln, gehen durch die Abzugsöffnungen in die freien Zwischenräume, wo sie zur Erhaltung der Ofenbitze verbrannt werden. Ist auf die Art der erste Einzelofen in Gang gebracht, so verfährt man nach etwa einer Stunde ebenso mit einem zweiten u. s. f. der Reihe nach, so dass die Einzelöfen immer abwechselnd beschickt und entleert werden, theils um gleichmässigerer Regulirung des Luftzugs und der Temperatur, theils um bequemerer Arbeitstheilung willen. Je mehr Oefen auf diese Art in Gang kommen, um so grösser ist die Quantität des entwickelten Gases, und um so mehr Register müssen nach und nach im Verlaufe des ersten Tages geöffnet und umgekehrt während der Nacht, wo die Gasentwicklung abnimmt, geschlossen werden. Da die Verkokung 24 Stunden Zeit braucht, so wird jeder Ofen nach Ablauf dieser Zeit, also am nächsten Morgen, entleert, und unmittelbar darauf frisch beschickt. So geht die Verkokung ohne Unterbrechung von 24 Stunden zu 24 Stunden fort. Durch umsichtige Mässigung des Luftzutritts und Auslassen der Gase aus dem Ofen wird es erforderlichen Falls möglich, einen Tag zu überspringen, ohne dass die Temperatur des Ofens zu stark fällt, um am dritten Tage ohne frisches Anheizen fortfahren zu können.

Im Verlauf des Processes ist jeder einzelne Ofen als geschlossenes Gefäss, als eine Art stehende Gasretorte zu betrachten, welches nur Oeffnungen zum Abzug der entwickelten Gase besitzt. Nirgends kann Luft in das Innere eindringen, selbst nicht durch Risse in den Ofenwänden; in diesem Betracht unterscheiden sich die Appolt'schen Oefen wesentlich von den anderen Kokesöfen, in welchen die Luft oberhalb der Beschickung eintritt. Jede Ungeschicklichkeit oder Unachtsamkeit bedingt dort einen Abbrand, welcher bei den Appolt-Oefen unmöglich ist. Die Theilung des Gesamtofens in eine Anzahl mit brennenden Gasen umgebene Einzelöfen bedingt eine sehr ausgedehnte Heizfläche, bei den beschriebenen Oefen von 190 QM. auf 17000 Kilogr. Kohle, d. i. das Dreifache der gewöhnlichen Oefen. Insofern die Kohle in diesen Einzelöfen eine Masse von sehr geringer Dicke ausmacht, werden sie leicht von der Hitze durchdrungen und die Verkokung sehr beschleunigt. Weil die Luft durch sehr viele Oeffnungen zugleich eindringt und das Gas aus dem Ofen ebenso austritt, so mischt sie sich besser mit den Gasen, zumal auf dem weiten Wege der Circulation; die Verbrennung ist vollständig. Die Störungen durch Sinken der Temperatur beim Ausladen, wie sie bei anderen Oefen statt hat, fällt hier weg, weil die Beschickung der einzelnen Oefen in einer bestimmten Ordnung hinter einander erfolgt, und diese sich mithin in Er-

haltung der Temperatur einander unterstützen. Die Heizflächen der Appolt'schen Oefen sind im Verhältniss zur Oberfläche der äusseren Mauer grösser, also der Wärmeverlust durch Abkühlung kleiner. Auch die aufrechte Stellung der Einzelöfen bietet ihre Vortheile: zunächst insofern nur dadurch das erwähnte Verhältniss der Heiz- und Abkühlungsfläche möglich ist; dann weil in verhältnissmässig kleinem Raum eine grosse Menge Kohle verkocht werden kann, weil kein Gewölbe der Hitze ausgesetzt ist, und beim Entleeren die Wände weniger beschädigt werden; dann weil dadurch eine weit raschere Beschickung und Entleerung möglich ist; endlich weil die Kokes unter dem Druck der hohen Kohlensäule dichter werden als gewöhnlich.

Der Appolt'sche Ofen in Marquise, welcher vom 1. September 1857 in ununterbrochenem Betrieb gestanden, lieferte folgende Resultate: Jede Abtheilung fasste 1350 bis 1400 Kilogr. Kohle, welche in 24 Stunden ohne die geringste Unbequemlichkeit der Arbeiter abgetrieben wurde. Es waren dazu vier Mann erforderlich. Man erhielt von englischer Backkohle 80 bis 82 Proc. Kokes, d. i. 10 bis 12 Proc. mehr als gewöhnlich. Auch Mischungen von backender und nicht backender Kohle in verschiedenen Verhältnissen gaben gute Resultate. Der erste Ofen zur Prüfung der Appolt'schen Methode wurde zu St. Avold (Dep. der Mosel) errichtet. Ihm folgte bald ein zweiter zu Saarbrück. Schon 1856 bestand ein anderer in Rive-de-Gier mehrere Monate in regelmässigem Betrieb; man war zwar mit der Ausbeute zufrieden, fand aber (bei nur sechs Abtheilungen) den Arbeitslohn zu hoch. — Die zu Marquise erhaltenen Kokes, die dort in den Eisenhohöfen gebraucht wurden, waren von sehr guter Qualität; hart, dicht und von geschlossenem Korn. Die Quantität des bei der Kokung entwickelten Gases soll mehr betragen, als zur Zersetzung der Steinkohle nothwendig, und sollen mithin Nebennutzungen möglich sein. Nur die Herstellungskosten dieser Oefen sind etwas hoch; sie sollen sich zu Marquise auf 14000 bis 15000 Frcs. belaufen haben.

Schon bei einer früheren Gelegenheit wurde bemerkt, dass die Kohle von Süd-Staffordshire, sonst eine Sandkohle, in verschlossenen Gefässen rasch einer hohen Temperatur ausgesetzt, einen festen, zusammenhängenden Koke bildet. Als man auf der Hütte von Blackwell einen hessischen Tiegel von 5 Zoll Tiefe mit zerstoßener Kohle anfüllte, dieselbe wohl eindrückte und mit einer Thondecke überzog, und durch eine Oeffnung in dem Jones'schen Kokeofen 20 Minuten lang einer hellen Rothglühhitze aussetzte, so erhielt man einen zusammenhängenden Kokekörper. Die Möglichkeit, die Förderkohle dieser Gattung zu verkoken, würde für Süd-Staffordshire von unermesslicher Wichtigkeit sein, und die Verwandlung dieses Materials, von welchem gegenwärtig ungeheure Quantitäten in den Gruben als werthlos bei Seite gestürzt werden, in gute Kokes zu mässigen Preisen sicher das Glück des Erfinders begründen und der an Kohlenmangel leidenden Industrie aufhelfen. Versuche, aus diesen Kohlenabgängen durch Anfeuchten, Pressen und darauf folgendes Verkoken

gaben, wenigstens bei Kohle von West-Bromwich, kein genügendes Resultat. Ob der Ofen von Appolt zur Lösung dieser Frage geeignet ist, können nur Versuche entscheiden, wie denn überhaupt die Erfahrung die mannigfachen Vortheile dieser Construction noch näher bestätigen muss.

**Zusammensetzung der Kokeofengase.** Analysen von Kokeofengasen verdankt man Ebelmen<sup>1)</sup>, welcher dazu die weiter unten zu beschreibenden Oefen von Seraing benutzte, bei denen die Verkokung mit der Heizung der Dampfkessel verbunden ist. Ebelmen nahm an, dass die dort verarbeitete Kohle, welche er nicht näher untersucht hat, in ihrer Zusammensetzung mit der von Rochebelle bei Alais übereinkomme, welche 78 Proc. Kokes und nach Regnault:

Kohlenstoff . . . . .	89,27
Wasserstoff . . . . .	4,85
Sauer-Stickstoff . . . . .	4,47
Asche . . . . .	1,41
	<hr/> 100,00

gab.

Die wirklich verarbeitete Kohle hinterliess 80 Proc. Kokes (worin 78 Gewichtstheile Kohlenstoff, 2 Gewichtstheile Asche und 20 Proc. flüchtige Stoffe). Die Beschickung betrug 3 Cubikmeter an Kohlenklein, 0,33 Meter dick ausgebreitet. Die in drei verschiedenen Stadien des Processes entnommenen Gase bestanden dem Volumen nach aus:

	1.	2.	3.	Mittel
Kohlensäure . . . . .	10,13	9,60	13,06	10,93
Kohlenoxyd . . . . .	4,17	3,91	2,19	3,42
Sumpfgas ( $C_2H_4$ ) . . . . .	1,44	1,66	0,40	1,17
Wasserstoff . . . . .	6,28	3,67	1,10	3,68
Stickstoff . . . . .	77,98	81,16	83,25	80,80
	100,00	100,00	100,00	100,00
Auf 100 Vol. Stickstoff kommen Volumina Sauerstoff, mit Kohlenstoff verbunden . . . . .	15,7	14,2	17,0	15,6

1. Gas 2 Stunden nach dem Anzünden aus einem der Kamine von der Seite des Ofens; Rauch schwarz und dicht, von Zeit zu Zeit von einer rothen Flamme durchzuckt.

2.  $7\frac{1}{2}$  Stunden nach dem Anfang; Rauch verschwunden, die Flamme immer noch roth, aber heller.

3. Nach 14 Stunden Verkokungsdauer; Flamme klein, aber klar; Verkokung nahe beendigt.

<sup>1)</sup> Recueil des Trav. Scientif. T. II, p. 124.

Diese Analysen führen zu folgendem Gewichtsverhältniss der einzelnen Elemente:

Kohlenstoff	{ in der Kohlensäure . . . . .	1,408	}	= 2,004
	{ im Kohlenoxyd . . . . .	0,443		
	{ im Sumpfgas. . . . .	0,153		
Sauerstoff	{ in der Kohlensäure . . . . .	3,758	}	= 4,348
	{ im Kohlenoxyd . . . . .	0,590		
Wasserstoff	{ frei . . . . .	0,079	}	= 0,130
	{ im Sumpfgas . . . . .	0,051		
Stickstoff	. . . . .	24,353		
				<hr/> 30,835

Die 24,353 Gewichtstheile Stickstoff setzen in der atmosphärischen Luft 7,237 Gewichtstheile Sauerstoff voraus; es sind aber nach oben nur 4,348 Gewichtstheile vorhanden und fehlen mithin 2,925 Gewichtstheile Sauerstoff in den Verkokungsgasen.

Da man in diesen Oefen im Grossen nur 67 Proc. Kokes ausbrachte, so müssen mithin 33 Proc. Kohlenstoff in den flüchtigen Producten oder durch Abbrand verloren gegangen sein. Angenommen, dass diese 67 Proc. Kokes ausschliesslich aus 65 Proc. Kohlenstoff und 2 Proc. Asche bestehen, so müssten jene 33 Proc. Verlust zusammengesetzt sein wie folgt:

Kohlenstoff . . . . .	23,68
Wasserstoff . . . . .	4,85
Sauerstoff und Stickstoff . . . . .	4,47
<hr/>	
	33,00

Das Gewichtsverhältniss vom Kohlen- zum Wasserstoff ist 1 : 0,250; das Verhältniss dieser beiden Elemente aus der mittleren Zusammensetzung der Verkokungsgase ist 1 : 0,065, woraus Ebelmen den Schluss zieht, dass mehr als  $\frac{2}{3}$  des Wasserstoffs bei der Verkokung verbrennen. Er bemerkt dazu, dass zwar bei diesem Vergleich den verdichtbaren, theerartigen Producten keine Rechnung getragen ist, glaubt aber; dass sie bei der hohen Temperatur des Ofens höchstens nur im ersten Anfange von Belang sind. Endlich darf man nicht vergessen, dass die seinen Betrachtungen zu Grund gelegte Zusammensetzung einer andern als der verarbeiteten Kohle angehört.

Nach der Durchschnittsanalyse verhält sich das Volumen des Sauerstoffs zu dem des Stickstoffs wie 17,85 : 100; in der atmosphärischen Luft, wie sie dem Ofen zugeführt wird, wie 26,26 : 100. Der Unterschied = 8,41 ist dasjenige Volumen Sauerstoff, welches an den Wasserstoff übergegangen, und ist mithin nahe  $\frac{1}{3}$  des in den Kokeofen eingeführten Luftsauerstoffs zur Bildung von Wasser verbraucht worden. Bei dieser Berechnung, wie Ebelmen bemerkt, ist der Betrag des Sauerstoffs in der Steinkohle vernachlässigt, allein diese Vernachlässigung sei ohne Folge für die gezogenen Schlüsse.

Aus der Zusammensetzung der Verkokungsgase lässt sich auch die Quantität der bei der Verkokung verbrauchten Luft berechnen. Nach jener Durchschnittsanalyse verhält sich das Gewicht des Stickstoffs zum Kohlenstoff wie 12,15 : 1. Da nun die atmosphärische Luft 77 Proc. Stickstoff enthält, so ist für jeden Gewichtstheil Kohlenstoff in den Gasen 15,8 Stickstoff in den Ofen eingetreten. Nach dem Vorhergehenden ist die Quantität des mit den flüchtigen Theilen fortgehenden Kohlenstoffs = 23,68 Proc. der Kohle; folglich verhält sich das Gewicht der während des Verkokungsprocesses eingeführten Luft zu dem der verkokten Steinkohle wie 3,74 : 1. Beträgt daher die Beschickung 2750 Kilogr. Kohle, so sind nicht weniger als 10287 Kilogr. oder 8382 Cubikm. Luft nöthig, und setzt man die mittlere Dauer des Verkokungsprocesses = 24 Stunden, so müssen in der Stunde 349 Cubikm., mithin in der Minute 58,2 und in der Secunde 0,97 Cubikm. Luft eintreten. Nach Ebelmen beträgt dieser Luftbedarf etwa  $\frac{2}{3}$  derjenigen Quantität Luft, welche ein, mit Holzkohlen beschickter Eisenhohofen bedarf, der täglich zwei Tonnen Roheisen liefert.

**Benutzung der Kokofengichtgase.** Aus den Daten der Untersuchung Ebelmen's über die Zusammensetzung der Kokesofengase in Seraing lässt sich die von der Verkokung entwickelte Wärme, sowie diejenige, welche durch Verbrennung dieser Gase noch entwickelt werden kann, annähernd berechnen. Nach Ebelmen beträgt jene  $\frac{2}{3}$ , diese  $\frac{1}{3}$  der gesammten Wärmemenge, welche die Verbrennung der flüchtigen Producte überhaupt zu entwickeln vermag. Angenommen, die angewendete Kohle liefere 67 Proc. Kokes und 33 Proc. flüchtige Producte (aus 4,85 Wasserstoff, 23,68 Kohlenstoff und 2,97 Sauerstoff bestehend), und vorausgesetzt, dass nur der Ueberschuss des Wasserstoffs über die zur Wasserbildung erforderliche Quantität, nämlich 4,479 Gewichtstheile, bei der Wärmeentwicklung in Rechnung kommen können, so ergibt sich Folgendes: In einem Gewichtstheile Steinkohle werden 0,04479 Wasserstoff und 0,2368 Kohlenstoff zur Verbrennung kommen, und dabei entwickelt werden durch die Verbrennung jenes zu Wasser  $0,04479 \times 34,000 = 1522,860$  und durch die Verbrennung dieses zu Kohlensäure  $0,2368 \times 8080 = 1913,344$  W.-E. Davon ist die latente Wärme in Abzug zu bringen, welche dieses gebildete Wasser und das von Natur in der Kohle enthaltene, die beide als Dampf auftreten, mit sich fortführen, nämlich  $0,0485 \times 9 \times 537 = 234,400$ . Nach Abzug derselben bleiben für den Wasserstoff  $1522,860 - 234,400 = 1288,460$  W.-E., und man hat daher, wenn man die vom Kohlenstoff dazu rechnet, für die Gesamt-Wärmemenge aus 1 Gewichtstheil Kohle  $1288,460 + 1913,344 = 3201,804$  W.-E. Ebenso wenig Schwierigkeit bietet die Berechnung desjenigen Antheils Wärme, welcher durch Verbrennung innerhalb des Kokesofens entwickelt wird. Der Gesamtbetrag des Kohlenstoffs in den flüchtigen Producten von 1 Gewichtstheil Kohle ist 0,2368, während 1 Vol. der Kokesofengase



von Seraing (welche 2,004 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten) 1,408 Gewichtstheile als Kohlensäure, 0,443 als Kohlenoxyd und 0,153 als Sumpfgas enthalten sind. Von den 0,2368 Kohlenstoff in den flüchtigen Producten aus 1 Gew.-Thl. Kohle kommen 0,0181 auf die Kohlensäure, 0,0523 auf das Kohlenoxyd und 0,0181 auf das Sumpfgas. Da letzteres bekanntlich nahezu ebenso grosse Verbrennungswärme giebt, als ob seine Elemente in freiem Zustande wären, so ergibt sich für die innerhalb des Ofens entwickelte Wärme  $0,1664 \times 8080 + 0,0523 \times 2473 = 1473,850$  W.-E.

In ähnlicher Weise lässt sich die Wärme ableiten, welche die aus dem Ofen entweichenden Gase, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas noch zu entwickeln vermögen. Das Gewichtsverhältniss des Kohlen- und Wasserstoffs in diesen Gasen ist 2,004 : 0,134, und das Gewichtsverhältniss des freien Wasserstoffs zu dem an Kohle gebundenen ist 0,079 : 0,051, so dass in den flüchtigen Producten von 1 Gew.-Thl. Kohle 0,0933 freier, und 0,0603 gebundener Wasserstoff kommen, und unter den obigen Voraussetzungen die von dem Wasserstoff entwickelte Wärme  $0,1536 \times 34000 - 0,1536 \times 9 \times 537$  (latente Wärme im Wasserdampf)  $= 4480,051$  beträgt. Das Kohlenoxyd entwickelt durch seine Verbrennung  $0,0523 \times 5607 = 293,246$  und der an Wasser gebundene Kohlenstoff durch seine Verbrennung  $0,0181 \times 8080 = 146,248$ . Aus diesen Berechnungen zusammengenommen geht hervor, dass die Gesamtwärme, welche der durch den Verkokungsprocess aus der Kohle entwickelte Wasser- und Sauerstoff durch vollkommene Verbrennung erzeugen, 3201,804 Wärmeinheiten beträgt. Zieht man davon denjenigen Antheil ab, welcher innerhalb des Kokesofens durch Verbrennung entwickelt wird (1473,850), und den Betrag an Wärme, welche die aus dem Ofen entweichenden Gase noch zu entwickeln vermögen (887,4992), so bleibt die durch den Wasserstoff innerhalb des Ofens entwickelte Wärme übrig, nämlich 840,445. Es beträgt daher die Anzahl Wärmeinheiten, welche bei der Verkokung von 1 Gew.-Thl. Steinkohle entwickelt werden,  $1473,850 + 840,445 = 2314,305$ . Die von den flüchtigen Theilen entwickelte Wärme steht also zu der noch zu entwickelnden Wärme im Verhältniss von 2 : 1, und wenn daher eine Beschickung von 2750 Kilogr. Kohle 8804961 Wärmeinheiten entwickelt, so geben die aus dem Ofen entweichenden Gase 2440622 W.-E.

Es fragt sich, in wie weit die Voraussetzungen dieser an sich correcten Rechnung richtig sind. Nach der Durchschnittsanalyse waren 24,353 Gew.-Thle. Stickstoff mit 4,338 an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff Bestandtheile der atmosphärischen Luft, allein auf jene Quantität Stickstoff kommen in der Luft 7,273 Sauerstoff, und sind mithin 2,935 Gew.-Thle. verschwunden, indem sie sich mit 0,3656 Gew.-Thln. Wasserstoff zu Wasser verbunden haben. Das Verhältniss dieses verschwundenen Sauerstoffs zu dem Kohlenstoff jener Gase ist wie 2,925 : 2004, und das Gewichtsverhältniss zwischen dem verschwundenen Sauerstoff und dem Gesamtgewicht des verflüchtigten Kohlenstoffs stellt sich bei der Ver-

kokung von 1 Gew.-Thl. Steinkohle wie 0,3456 : 0,2368, aber diese 0,3456 Sauerstoff erfordern 0,0432 Wasserstoff, womit sie 1468,800 — 208,786 = 1260 W.-E. entwickeln würden.

Nach Ebelmen beträgt aber die durch den Wasserstoff innerhalb des Ofens entwickelte Wärme 840,455 E. und sind mithin seine Voraussetzungen nicht richtig. Man begreift, dass es bei aller sonstigen Genauigkeit in der Analyse der Gase sehr schwierig sein muss, die wahre mittlere Zusammensetzung während der ganzen Verkokungsdauer zu bestimmen, und die von Ebelmen geschöpften drei Proben sind dazu sicherlich unzureichend, um so mehr als die verdichtbaren Producte, die dabei theilweise als gelber, dicker Rauch auftreten, nicht in Ansatz gebracht sind. (Siehe die Tabelle a. f. S.)

Wie dem auch sein mag, so viel steht fest, dass bei der Verkokung nicht bloss eine bedeutende Quantität von Wärme in den Ofen wirklich entwickelt wird, sondern auch eine weitere Quantität aus den Gichtgasen entwickelt werden kann, in soweit nicht etwa ihr grosser Gehalt an Kohlensäure und Stickstoff ein Hinderniss der vollständigen Verbrennung abgiebt, da die Gichtgase schon an sich und abgesehen von ihrer Verbrennung eine hohe Temperatur besitzen, so ist eine weitere Fortleitung zum Zweck ihrer Verwendung zu vermeiden.

**Kokeöfen mit Benutzung der Gichtgase zur Dampferzeugung in Seraing.** In Seraing hat man längere Zeit die Gichtgase der Kokesöfen zur Heizung der Dampfkessel benutzt. Die Einrichtung war, nach der Beschreibung von Valerius, die nachstehende: Zu dem Kessel einer Maschine von 8 Pferdekraft gehören 8 Oefen in einer Reihe, Fig. 55 bis 59 (a. S. 198). Die Oefen sind wie gewöhnlich mit einer feuerfesten Futtermauer *vv* versehen. *H* ist ein Kamin in der Mitte des Ofens, *hh* kleinere Kamine da, wo der Ofen sich dachförmig zusammenzieht. Der Querschnitt des Kamins *H* ist von entscheidendem Einfluss auf den Gang der Verkokung. Er soll ebenso gross oder etwas grösser sein, als die Querschnitte von *hh* zusammengenommen. *PP* Thüren mit Tragbalken *mm* zur Beschickung und zum Ziehen der Kokes über die gusseisernen Platten *II* vor dem Ofen; *c* gusseisernes Gewand der Thür; *L* Gewölbe unter der Ofensohle zur besseren Trockenhaltung; *m'm'* Mauern, welche das Gewölbe an beiden Enden schliessen; *oo* Luftlöcher in diesen Mauern; *aa* enge Canäle in den Ofenmauern, um das Austrocknen derselben zu befördern. Bei dem grossen Gewicht des Dampfkessels und seines Zugehöres, welches der Ofen zu tragen hat, und bei den seiner Festigkeit nachtheiligen Temperaturwechseln ist es unerlässlich, ihm eine starke eiserne Rüstung zu geben; diese Rüstung ist in Fig. 55 und Fig. 57 durch die punktirten Linien angegeben, woraus man ersieht, wie die  $\frac{5}{8}$  Zoll starken Eisenstäbe *bb* die gusseisernen Standschienen *ee* verbinden. Diese Schienen sind winklig gebogen, und dienen dadurch zugleich zum Schutz der Mauerkannten, die sie umfassen; *b'b'* sind mit Schrauben versehene ähnliche Enden von  $\frac{3}{4}$  Zoll

	In 1 Gew.-Thle. Steinkohle sind enthalten	diese verbinden sich mit	und bilden	wobei sich ent- wickeln W.-E.	Abzuzie- hende latente Wärme	Bleiben Wärme- einhei- ten	
Kohlenstoff .	0,2368	Sauerstoff	Kohlensäure	1913,34		1913,34	$\left. \begin{array}{l} \text{W.-E. durch vollständige} \\ \text{Verbrennung von 1 Thl.} \\ \text{Kohle . . . . .} \end{array} \right\} = 3201,80$
Wasserstoff .	0,0485 { 0,04479 0,00371	„ } der Luft	Wasser	1522,86	} 234,40	1288,46	
Sauerstoff . .	0,0297	Sauerstoff der Kohle	Wasser				
Stickstoff . .	0,0150	—	—	0		—	
		nichts	—	—	—	—	
Zusammen	0,3300					3201,80	
Kohlenstoff .	0,2368 { 0,1664 0,0523 0,0181	Sauerstoff	Kohlensäure	1344,51	0	1344,51	$\left. \begin{array}{l} \text{W.-E. im Ofen ent-} \\ \text{wickelt . . . . .} \end{array} \right\} = 2361,35$
		„	Kohlenoxyd	129,34	0	129,34	
Wasserstoff .	0,01536 { 0,00603 0,00933	Wasserstoff	Kohlenwas- serstoff	} 0	—	—	
		Kohlenstoff	—		—	—	
		bleibt frei	—		—	—	
Summa						1573,85	
Kohlenstoff .	0,0704 { 0,0523 0,0181	als Bestandtheil von Kohlenoxyd	Kohlensäure	293,25	—	293,25	$\left. \begin{array}{l} \text{W.-E., welche aus den} \\ \text{Gichtgasen noch ent-} \\ \text{wickelt werden können} \end{array} \right\} = 2361,35$
		Kohlenwasserstoff	„	146,25	—	146,25	
Wasserstoff .	0,01536 { 0,00603 0,00933	Wasserstoff	Wasser	} 522,24	74,23	448,00	
			„				
Summa						887,50	
							$\text{Differenz . . .} = 840,15$

starken Verbindungsstäben, welche nach der Länge des Ofens gehen, um die Träger über den zwei gegenüberliegenden Thüren zu verbinden;  $a'$  endlich sind flache Binstäbe, 3 Zoll breit,  $\frac{1}{2}$  Zoll stark, welche, beinahe ganz im Mauerleib eingebettet, dazu bestimmt sind, den gesammten Ofen von Ende zu Ende zusammen zu halten, der eine nahe an dem Bo-

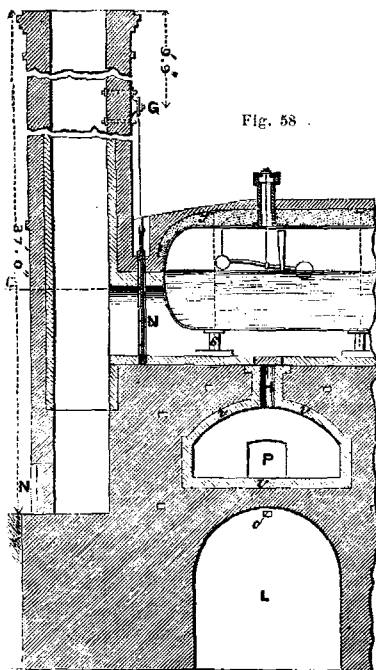


Fig. 58.

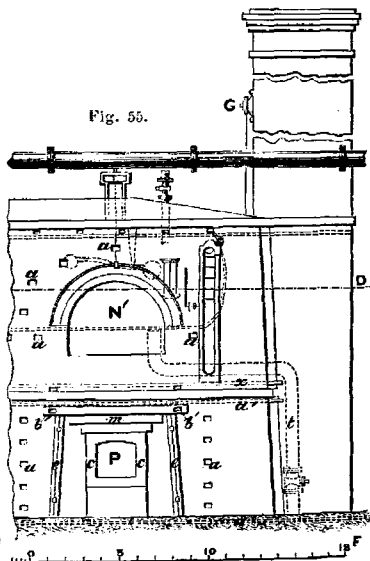


Fig. 55.

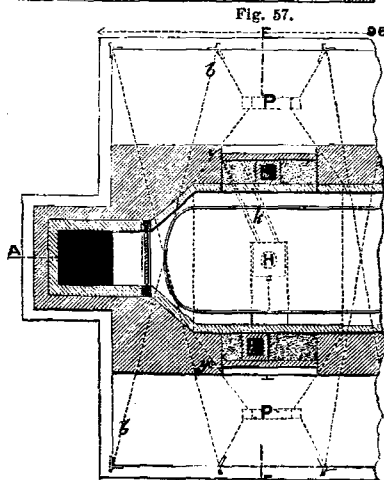


Fig. 57.

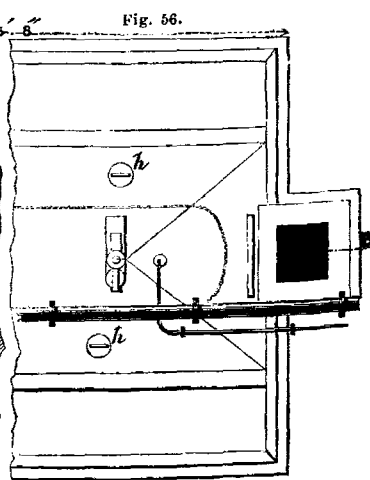
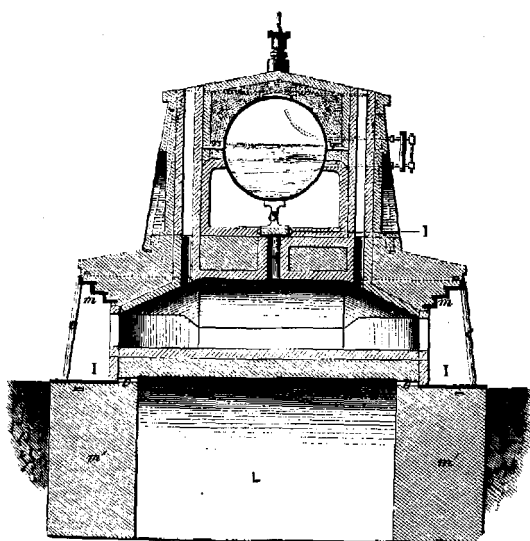


Fig. 56.

den, der andere nahe an der Decke. Die Thür ist ein ausgemauerter gusseiserner Rahmen, der sich in Angeln bewegt; in dem oberen Theile

Fig. 59.



desselben ist ein  $\frac{3}{4}$  Zoll weites Loch zum Einlassen der Luft und zum Beobachten. An jedem Ende der aus acht Oefen bestehenden Reihe befindet sich ein Kamin, welche beide durch einen langen Canal verbunden sind, worin wieder alle die Mittelfüchse *H* einmünden. Diese Kamine sind wechselsweise im Gang, so dass, wenn der eine mit dem langen Canal in Verbindung steht, der andere mit dem Schieber *G N* abgesperrt ist. Die Canäle

*kk* sind von Gusseisen und münden am Boden des Verbindungschanals der beiden Kamine und zwar bei den Oeffnungen, durch welche die Gase aus dem Ofen in jene eintreten. Diese Röhren *k* sind dazu bestimmt, die Luft zur Verbrennung derselben zuzuführen. Die von aussen mit Eisenstäben bewegten Schieber aus Thonplatten *l* dienen zum Oeffnen oder Schliessen der Füchse *H*.

Wenn die Füchse *H* mit diesen Schiebern geschlossen sind (wie in der Abbildung), so nimmt die Verkokung durch die Füchse *h* ihren Fortgang, welche etwas höher sind, als bei gewöhnlichen Kokeöfen ohne Dampfkessel; über Dach sind sie viereckig, unterhalb rund und zugleich etwas gegeneinander versetzt, damit sie den Schiebern zum Reguliren nicht im Wege stehen. Während der Operation stehen diese Füchse müssig, und sind deshalb mit Platten von Gusseisen oder Thon und mit Kokelösche bedeckt. Jeder Ofenthür entsprechend sind zwei Nischen *N'* angebracht, und die Ofenmauer innerhalb derselben ist nur eine Füllung von Kokelösche, damit man leicht zu dem Dampfkessel bei etwaigen Reparaturen gelangen kann. Statt der Nischen hat man auch Mannlöcher an dieser Stelle. Die Thür ist ein gusseiserner Rahmen, ausgemauert mit einem Falz, welcher während der Arbeit mit Thon verstrichen wird. An dem Fuss der Kamine bei *N*, ebenso an der Seite, sind Mannlöcher angebracht. Die Mauer des Hauptcanals zwischen den beiden Kaminen ist mit den Oeffnungen *aa* versehen und durch einen langen Stab Flacheisen



Jede der Reihen trägt einen Dampfkessel, welcher von je 14 Oefen aus durch die Verbrennung der Gichtgase, von den 10 übrigen aus durch die blosse Ofenhitze geheizt wird. In diesen Kesseln wird der Dampf erzeugt für ein grosses Gebläse, welches zwei mit Kokes betriebene Hohöfen speisst, und eine kleine Dampfmaschine mit 12 Pferdekraft zum Betrieb der Gichtaufzüge. Der Cylinder des Gebläses hat  $7\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser und macht 10 Fuss Kolbenhub in der Minute zu 8 Fuss bei  $3\frac{3}{4}$  Pfund Druck auf den Quadratzoll, woraus sich 117 Pferdekräfte berechnen. Die Ersparung an Brennstoff durch diese Benutzung der Gichtgase beläuft sich auf 9360 Kilogr. täglich.

**Davis' Kokesofen.** In Birmingham und der Umgegend sind viele Oefen von der Davis'schen Construction, so z. B. in Swan-Foundry, Oldbury. Von letzterem Orte ist die Abbildung, Fig. 60 bis 62, ent-

Fig. 60.

nommen. Der Ofen *E* hat die Form einer viereckigen Kammer von feuerfesten Steinen, deren Seitenwände sich nach dem Eingange hin zusammenziehen; die Decke ist gewölbt, die Sohle eben bis auf den Theil unmittelbar am Eingange; *a* ist der Rost, *b* der

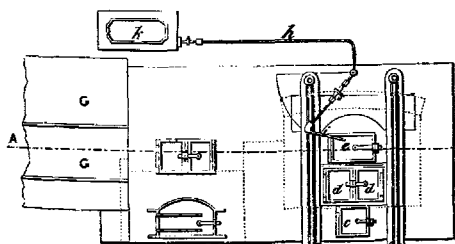
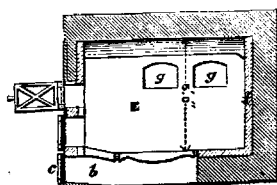
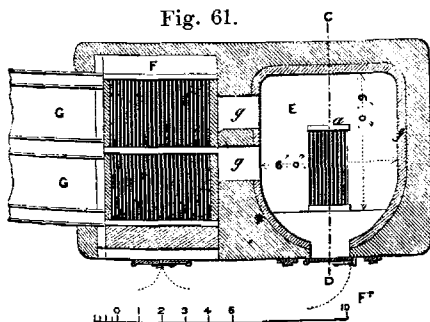


Fig. 61.

Fig. 62.



Aschenfall mit der eisernen Thür *c*; *dd* und *e* schliessen den Eingang. Oben in der linken Seitenwand führen zwei Fische *gg* nach der Feuerung *F*, welche die Heizröhren *G G* eines Dampfkessels heizt. Aus dem Behälter *K* kann mittelst der Röhre *h* und des mit kleineren Löchern versehenen Ansatzrohres *i* Wasser in den Ofen gespritzt werden. In diesem Ofen wird aus der nichtbackenden Förderkohle von Staffordshire eine Art von kleinen Kokes („Breeze“) gewonnen; man scheidet das Feinere mit dem Sieb, um es in *F'* zu verbrennen, von dem Gröberen, womit der Kokesofen beschickt wird. Man zündet zuerst bei geöffneter Thür des Aschen-

falls Feuer auf dem Rost *a* an, und schliesst die Thüren *d* und *e*. Wenn sich hinreichend Gluth gebildet hat, schliesst man den Aschenfall, und trägt einen Theil der Beschickung ein, indem man sie gut ausbreitet. Es entwickelt sich reichlich Gas, welches sich entzündet und in der durch die Fugen der Thür eindringenden Luft verbrennt. Ist dieser Theil der Beschickung soweit abgetrieben, so trägt man abermals einen folgenden Theil ein, und so fort, bis der Ofen gefüllt ist. Alsdann löscht man die Kokes durch die obere Thür *e* mit Wasser und zieht sie sofort durch die Thür *d* aus. Während des Ziehens und der dabei unvermeidlichen Abkühlung muss man das Feuer auf *F'* mit groben Kohlen vorübergehend verstärken. Die erzeugten Kokes aus der Staffordshire-Kohle (dort „Breeze“ genannt) sind für Schmiedfeuer gesucht und schön silberglänzend. Nach dem Patentinhaber soll man mittelst dieses Ofens, der nur 50 Pfd. Sterl. zu bauen kostet, aus einer Beschickung von 30 Schilling Werth eine Ausbeute an Kokes von 50 bis 55 Pfd. Sterl. Werth enthalten. Die 1847 von Michaut patentirte Methode der Kokesgewinnung scheint kaum oder gar nicht von der Davis'schen verschieden zu sein.

**Mineralische Holzkohle.** Auf der grossen Industrieausstellung in London im Jahre 1851 stellte ein gewisser Rogers eine leichte, poröse, fast Bimsstein ähnliche Art Kokes unter dem Namen: „mineralische Holzkohle“, aus, welche er als Ersatzmittel der gewöhnlichen für die Weissblechfabrikation empfahl. In seinem 1858 dem „Meeting of the South Wales Institute of Engineers“ erstatteten Bericht <sup>1)</sup> giebt er folgende Beschreibung des Processes: Man zerkleinert die Kohle, wäscht sie auf irgend eine Art und breitet sie nass wie sie ist 4 Zoll dick auf die Sohle eines vorher rothglühend gemachten Flammofens. Es entwickelt sich reichlich Gas unter Aufkochen der Masse, und bildet sich jener leichte, schwammige Koke, den man nach etwa 1½ Stunden zieht, und so lange mit Wasser besprengt, als dieses noch den Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach einer anderen Mittheilung an dasselbe Institut spricht sich Thomas, ein Eisenhüttenmann, für eine vorzügliche Qualität des mittelst dieser Kokes gewonnenen Eisens aus, und soll um 5 Shilling mineralischer Holzkohle soweit reichen, als um 24 Shilling gewöhnlicher Holzkohle. Die Kohle, welche zur Gewinnung der mineralischen Holzkohle gedient hatte, war von anerkannter Qualität für Eisenhüttenzwecke; Ratcliffe fand:

---

<sup>1)</sup> Proceedings of the South Wales Institute of Engineers. Merthyr Tydvil. Jan. 1858. T. I, p. 19.



	in der Kohle		in der Asche
Kohlenstoff . . . . .	81,13	Kieselerde . . . . .	25,32
Wasserstoff . . . . .	4,72	Thonerde . . . . .	33,45
Stickstoff . . . . .	1,03	Eisenoxyd . . . . .	11,39
Sauerstoff . . . . .	10,12	Kalk . . . . .	16,06
Schwefel . . . . .	Spur	Magnesia . . . . .	6,60
Asche . . . . .	3,00	Kali . . . . .	0,96
	100,00	Natron . . . . .	Spur
		Schwefelsäure . . . . .	4,81
		Phosphorsäure . . . . .	0,81
		Verlust . . . . .	0,60
			100,00

Diese Kohle gab, nach dem gewöhnlichen Verfahren, 64 Proc. Kokes, während man nach obiger Behandlung 78,3 Proc. mineralischer Holzkohle erhielt. Es ist zu bedauern, dass von der Mineralkohle keine Analyse vorliegt.

Rogers schien nicht zu wissen, dass derselbe Process der Verkokung schon im Jahr 1826 und im Jahre 1841 bekannt war. Es heisst nämlich in Parkes' Chemical Catechism von 1826 Seite 454: „Soll der Koke mehr von der Art der Holzkohle sein, so trägt man das Kohlenklein auf die vorher zur Rothglühhitze gebrachte Sohle einer Art von Backofen, den man offen lässt, weil die Ofenhitze vollkommen hinreicht, alles Bituminöse auszutreiben, was man durch Umrühren möglichst befördert.“ Der Koke aus diesen Oefen ist sehr verschieden von dem aus den anderen (Seite 157 beschriebenen) Oefen, obwohl von ein und derselben Kohle, denn nach der letzteren Art ist der Koke schwarz, sehr porös, und leicht wie Bimsstein.

**Verkokung von Sandkohle mit Pech etc.** Nach dem Patent von J. Betel mischt man die Kohle gut mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts mit vorher zerkleinertem Pech aus Steinkohlentheer, und verkocht das Gemisch. Schon früher hat der Verfasser sehr gelungene Versuche gemacht, Kokes in Tiegeln aus Anthracit und Theer darzustellen, welche Methode Gegenstand eines andern Patents von Betel aus dem Jahr 1848 geworden ist. In Südwaies, wo man die patentirte Methode mit gewaschenem Anthracit zur Ausführung brachte, fand sich, dass die Arbeiter sehr von dem Theer in den Augen und im Gesicht zu leiden hatten. — Auch das Verfahren, die Sandkohlen fein geknirscht mit zerkleinerter Backkohle gut zu mischen und dieses Gemisch zu verkohlen, ist mehrmals patentirt worden.

**Nutzbare Nebenproducte der Verkokung.** Schon lange vor der Einführung des Kohlengases als Beleuchtung durch Murdoch haben sich die Chemiker mit der Untersuchung der Producte der trocknen Destillation der Steinkohle beschäftigt. Schon im Beginn des vorigen

Jahrhunderts theilte Hales<sup>1)</sup> der Royal Society mit, dass  $\frac{1}{2}$  Cub.-Zoll Steinkohle durch Destillation 180 Cub.-Zoll Gas gäbe. Ebenso giebt Neumann<sup>2)</sup> die Ausbeute an Kokes, Theer und dessen Bestandtheile aus der Steinkohle in Zahlen an. Im Jahr 1770 schrieb Genssane<sup>3)</sup> ausführlich über die Art, wie man die Steinkohle in den Eisenwerken zu Sulzbach destillirte. Nach seinem interessanten, auf Augenschein beruhenden Bericht, war der Destillirapparat eine Art Muffel von feuerfestem Thon, durch Feuerungen an jeder Seite geheizt. Eine obere Thür diente zur Beschickung, eine andere zum Kokesziehen. An dem hinteren Ende der geneigten Ofensohle war die Röhre zur Ableitung der flüchtigen Producte eingefügt. Diese Oefen, von welchen neun in einer Reihe standen, gingen abwechselnd. Man bedurfte nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Tonne Kohle, um die Beschickung von je einer Tonne abzutreiben, woraus man  $\frac{7}{8}$  ihres Gewichts Kokes für die Hohöfen erhielt. Genssane fügt hinzu: „Auf diese Art „bereitete Kohle giebt beim Brennen nicht den geringsten Geruch; sie gewährt den Vortheil, dass sie doppelt so lange im Feuer steht wie Holzkohle, welche sie ohne allen Anstand ersetzt. Eine besonders für Frankreich wichtige Erfindung, wo Holz und Holzkohle theuer geworden sind. Dies ist jedoch nicht alles, denn die Kosten des Processes machen sich leicht durch die Oele und Bitumen bezahlt. Man sammelt sie in einen grossen Behälter, bringt sie von da in einen grossen Bottich, worin man sie einige Zeit mit einem Holzseil umrührt, bis sich das Oel an der Oberfläche und das Bitumen am Boden scheidet; letzteres kann, wenn rein genug, sofort verkauft, oder es muss zuvor durch Eindampfen von seinem Wasser befreit werden. Das Oel aus der Kohle kann zur Beleuchtung in Lampen gebraucht werden und unterscheidet sich von dem Steinöl nur durch eine etwas geringere Entzündlichkeit. Es wird ausschliesslich in den Grubenlichtern in Sulzbach gebraucht, aber es ist sehr geneigt zum Rauchen und besitzt einen starken Theergeruch.“ — Bekanntlich bildet jetzt die Gewinnung solcher Oele und des Paraffins aus verschiedenen Kohlen, Kohlenschiefern, Torf etc. den Gegenstand einer ausgedehnten Industrie, deren Producte als Beleuchtungsstoff und als Maschinenschmiere dienen. Die Geschichte der Verkokung in Sulzbach ist auch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus von Interesse, indem sie zeigt, dass eine grosse praktische Entdeckung sich der Aufmerksamkeit der Menschen gleichsam aufdrängen, und dennoch unbeachtet bleiben kann. Die Oefen in Sulzbach waren vollständige Gasretorten, aus deren Vorlage und Leitungsröhren wirkliches Leuchtgas ausströmte. Und doch blieb seine Einführung in die Beleuchtung noch 20 Jahre lang Murdoch vorbehalten.

In seinem Patent von 1781 für die Gewinnung von Theer, flüchtigen Oelen und Alkalien, Mineralsäuren, Salzen, von Pech und Kokes aus Stein-

<sup>1)</sup> Statical Essays, T. I, p. 182. (3. édit.) 1738. — <sup>2)</sup> Chemical Works of Caspar Neumann etc. p. 245. London 1759. — <sup>3)</sup> Genssane, Traité de la fonte des Mines par le feu du charbon de terre. T. I, p. 265 sec. Paris 1770.

kohle hebt der Earl von Dundonald hervor, dass bei seiner Methode die Hitze für die Destillation innerhalb und nicht, wie bis dahin, ausserhalb des Gefässes entwickelt und dadurch die Kohle durch ihre eigene Verbrennung ohne alles Feuer von aussen zersetzt werde. Nach der Beschreibung von Horn (siehe oben) war diese Methode keineswegs neu, sondern schon im Jahre 1793 gekannt. Seinem Patent zufolge war es übrigens Dundonald nicht unbekannt, dass bei der Zersetzung der Kohle Substanzen sehr verschiedener Art und verschiedener Flüchtigkeitsgrade auftreten. — Im Jahre 1852 erhielt W. E. Newton ein Patent zur Benutzung der flüchtigen Nebenproducte der Verkokung, besonders zur Fabrikation von Ammoniaksalzen zum Verbrennen unter Dampfkesseln etc. Ebenso erhielt Edward Jones ein solches für die Sammlung und Verdichtung der Producte bei Verkokung in Meilern oder Haufen, welches im Jahre 1860 von dem Verfasser in Ausführung gesehen wurde. Unter dem Kamine, siehe Fig. 34 S. 162, war ein unterirdischer Canal, welcher mit einem, mit Kokes gefüllten, alten Dampfkessel in Verbindung stand. Nachdem der Meiler in Gang gebracht worden, verschloss man den Kamin, und trieb so die flüchtigen Producte in den Dampfkessel. Die Gase gingen durch ein Abzugsrohr, die verdichteten Flüssigkeiten liess man durch einen Hahn ab.

**Kosten der Verkokung.** Man rechnete auf der Eisenhütte von Dowlais (Merthyr Tydvil) 1860 für

das Verkoken an sich . . . . .	6,6 Pence	} Summe
Verladen, Fahren mit Pferden bis zum Hohofen		
und Aufziehen . . . . .	7,4 „	
Stabeisen-, Gusseisenverbrauch etc. . . . .	1,5 „	
Verbrauch an Backsteinen und Thon . . . . .	0,6 „	4,1 Pence

Auf den Eisenhütten zu Ebbw-Vale rechnete man 1860 für das Verkoken an sich per Tonne 1 Shilling 5 Pence; 1861 1 Shilling 1 Pence; für Unterhaltung 3 Pence. — In den Blaina- und Cwm-Celyn-Eisenhütten (Monmouthshire) kommt auf die Herstellung der Kokes per Tonne Roh-eisen  $7\frac{1}{2}$  Pence, auf die Tonne Kokes zum Verkaufen per Tonne  $6\frac{1}{2}$  Pence.

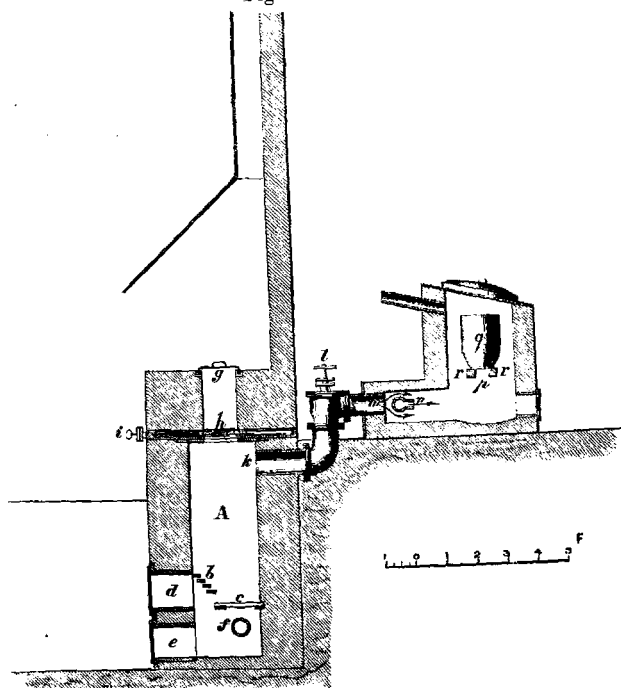
### Gasförmige Brennstoffe.

Die Gichtgase der Hohöfen für Eisen etc. enthalten reichlich Kohlenoxyd, welches man leicht in Röhren zur Heizung von Dampfkesseln oder zu anderen Zwecken ableiten kann. Es ist schon an einer früheren Stelle dargelegt worden, unter welchen Bedingungen dieses Gas durch Einwirkung der Luft auf Kohle in der Glühhitze entsteht. Diese Bedingungen wiederholen sich in den Eisenhohöfen; unter „Eisen“ wird davon und von der Benutzung dieser Gichtgase des Weiteren die Rede sein.

Gase, welche durch ihren Gehalt an Kohlenoxyd und anderen brennbaren Gasen als Brennstoff zu gebrauchen sind, erzeugt man auch in eignen Oefen, sogenannten „Generatoren“.

In der Münze und in der Porzellan-Manufactur zu Berlin braucht man einen Generator für Braunkohlen nach folgender Einrichtung, Fig. 63.

Fig. 63.



*A* ist der eigentliche Generator mit einem gewöhnlichen flachen Rost *c* und dem Treppenrost *b*; *d* und *e* Zugänge unter diesen Rost mit Eisenthüren. Ein Gebläse treibt einen Windstrom durch *f* unter den Rost; der Brennstoff wird durch die Oeffnung *g* eingeworfen, welche durch einen eisernen Deckel mit Wasserverschluss bedeckt wird. Um Unterbrechungen des Ofengangs beim Nachlegen von Brennstoff zu vermeiden, ist der Hals des Ofens mit dem Schieber *h* versehen. Giebt man Brennstoff auf, so lässt man anfangs *h* geschlossen, nimmt *g* ab und füllt den Hals; alsdann setzt man *g* wieder auf und zieht *h* (am Griff *i*) zurück, so dass der Brennstoff in *A* hinabfällt. Auf diese Art ist der Ofen nach oben niemals offen. Die entwickelten Gase streichen durch die eiserne Röhre *k*, die mit dem Ventil *l* zur Regulirung versehen ist, und treten bei *m* aus; unmittelbar vor dieser Stelle liegt ein mit einem Schlitz *n* versehenes zweites eisernes Rohr quer durch den Ofen, durch welches der Wind zugeführt wird.

Beide, das Gas und die Luft, die hier zusammentreffen, verbrennen und bilden eine Flamme, welche den Tiegel *q* auf dem Träger *r* des Ofens *p* erhitzt. Es versteht sich, dass der Generator und der Tiegelofen nicht gerade hintereinander stehen müssen, sondern sich ebensogut nebeneinander befinden können.

Der Ofen, dessen Abbildung, Fig. 64 bis 71, den Jern Kontorets Annaler von 1850 entnommen, dient auf der Eisenhütte von Eckmann in Schweden als Glühofen für Eisenplatten und Stäbe und ist seit längeren Jahren mit gutem Erfolg im Gang. Der Generator *aa* ist von feuerfesten Steinen, und in einem gewissen Abstand mit einem Eisenmantel *ff* versehen; an dem inneren Theil *aa* sind zwei Reihen von Formen *ee*; zwei weitere *e'e'* sind nahe am Boden, die eine mit 4, die andere mit 3 Formen. Durch das Rohr *d*, welches in dem eisernen Mantel eingefügt ist, wird Wind in den Zwischenraum *f* eingeblasen, der sich darin auf 90° bis 150° C. erhitzt und durch *ee* in den innern Ofen strömt. Den Formen *ee* gerade gegenüber sind entsprechende, mit Stöpseln versehene Oeffnungen in dem Mantel angebracht. Das Aufgeben des Brennstoffs geschieht durch den Rumpf *b* mit Schieberboden *c*, Fig. 53. — Das erzeugte brennbare Gas geht aus dem Generator abwärts und von da über die Feuerbrücke *m* weiter. Unmittelbar vor diesen Punkt, und zwar durch die im Gewölbe angebrachte Oeffnungen *ll*, wird die zur Verbrennung erforderliche Luft eingeführt. Diese Oeffnungen, statt deren auch ein durchgehender Schlitz sein kann, befinden sich unter dem eisernen Kasten *i*, der von beiden Enden aus durch die Röhren *k k* mit dem Zwischenraum *f* des Generators communicirt. Die vor *m* erzeugte Flamme streicht durch den ersten Arbeitsraum *n* und von da über die zweite Feuerbrücke und den Arbeitsraum *o* in den Kamin *p*.

Nach Eckmann's Aussage soll ein solcher Ofen, dessen Flamme beliebig oxydirend und reducirend gerichtet werden kann, im Stande sein, Stabeisen nach Centnern (?) zu schmelzen. Anthracit, jede Sandkohle, Torf sind anwendbar, nur Backkohlen ausgeschlossen.

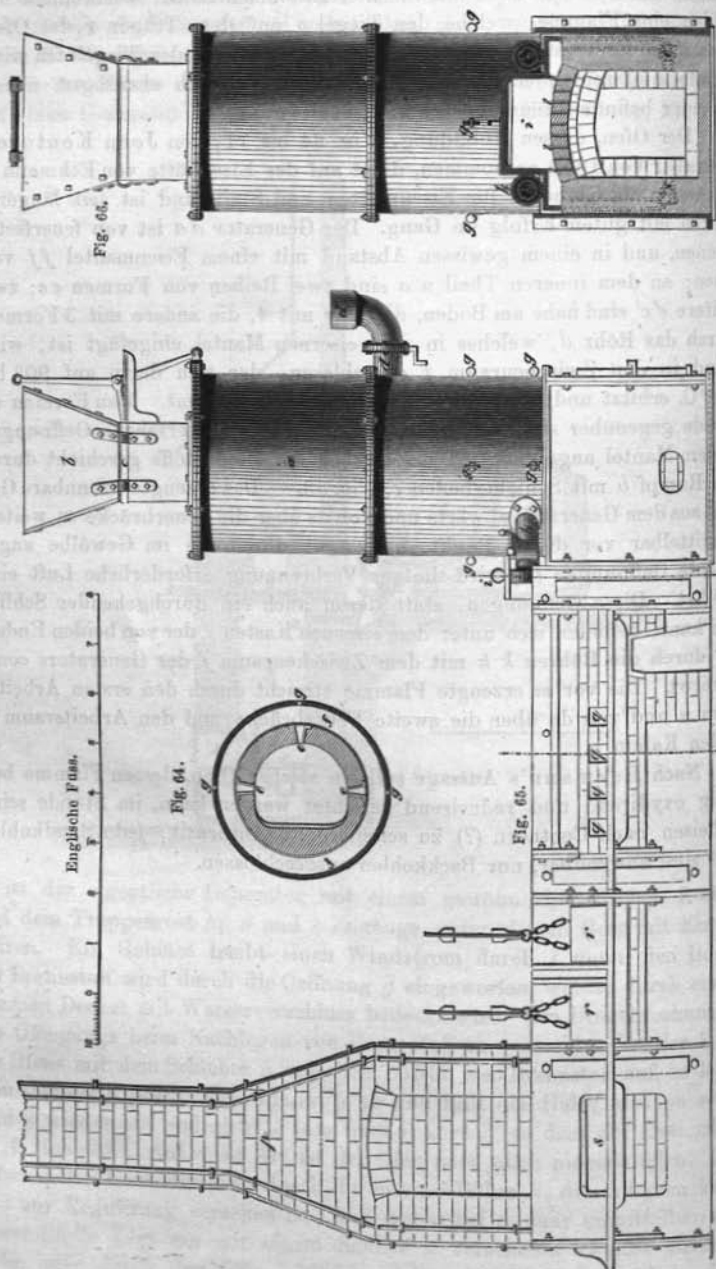


Fig. 70.

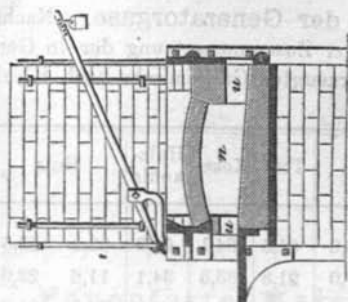


Fig. 71.

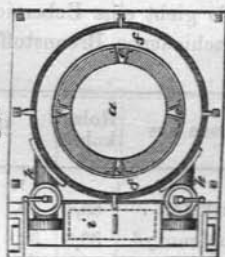


Fig. 67.

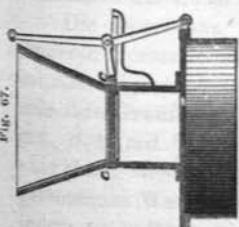


Fig. 68.

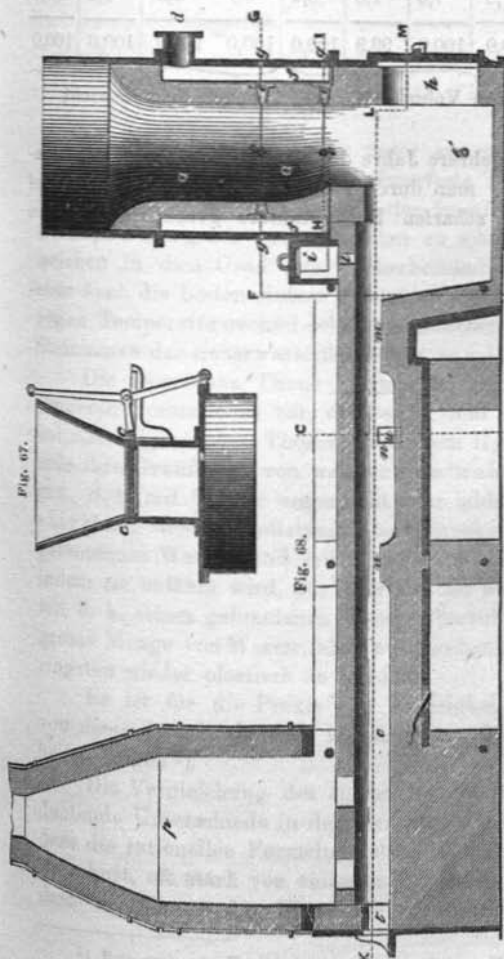
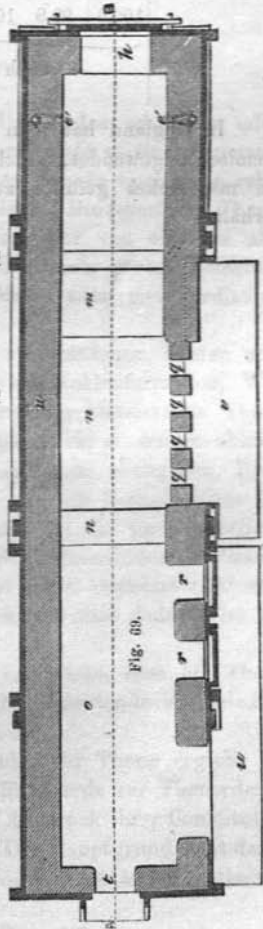


Fig. 69.



**Zusammensetzung der Generatorgase.** Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der Zusammensetzung der in Generatoren aus verschiedenen Brennstoffen erzeugten Gasgemische nach Ebelmen:

Gase aus	Holz- kohle	Holz		Torf	Kokes	Holz- kohle	Holz		Torf	Kokes
		1.	2.				1	2.		
Stickstoff .	63,4	50,1	50,0	61,5	64,1	64,9	53,2	55,5	63,1	64,8
Kohlenoxyd	33,3	32,4	19,0	21,8	33,5	34,1	11,6	22,0	22,4	33,8
Kohlensäure	0,5	7,2	13,2	9,1	0,8	0,8	34,5	21,2	14,0	1,3
Wasserstoff	2,8	10,2	17,8	7,6	1,5	0,2	0,7	1,3	0,5	0,1
	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
		nach dem Volumen					nach dem Gewicht			

In England hat man mehrere Jahre lang auf Eisenhütten ein Gasgemisch angewendet, welches man durch Einleiten von Hochdruckdampf in mit Kokes gefüllte zur scharfen Rothglühhitze gebrachte Retorten erhält.



## Feuerfeste Materialien.

### Feuerfeste Thone.

Thone, welche im Feuer unter keinen Umständen schmelzen oder zusammen sintern, also absolut feuerfeste Thone, giebt es streng genommen nicht; man versteht daher unter feuerfesten Thonen solche, die relativ hohe Feuergrade aushalten, ohne zu schmelzen. Die feuerfesten Thone weichen in dem Grad ihrer Feuerbeständigkeit sehr von einander ab; aber auch die besten sintern zuletzt zu einer nicht mehr porösen, dichten, gegen Temperaturwechsel sehr empfindlichen Masse zusammen (ordinaire Steinmasse der Sauerwasserflaschen u. s. w.).

Die feuerfesten Thone kommen in sehr verschiedenen, älteren und jüngeren Formationen vor: die besten wohl in der Kohlenformation. Wie bei allen eigentlichen Thonen, bildet ein Hydrat der kieselsauren Thonerde ihre Grundlage, von welcher ihre wichtigsten Eigenschaften abhängen, d. h. mit Wasser angemacht eine bildsame Masse abzugeben, Plasticität, welche, vollständig ausgetrocknet, in der Rothglühhitze ihr gebundenes Wasser und mit diesem die Plasticität für immer verliert, indem sie unfähig wird, das Hydratwasser wieder aufzunehmen. Gebrannter, d. h. seines gebundenen Wassers beraubter Thon absorbirt zwar eine grosse Menge von Wasser, aber nur mechanisch und ohne dadurch im geringsten wieder plastisch zu werden.

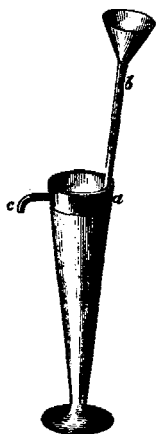
Es ist für die Praxis von Wichtigkeit zu wissen, dass oft Thone von demselben Lager und von derselben Grube bedeutende Verschiedenheiten zeigen <sup>1)</sup>.

Die Vergleichung des chemischen Bestandes der Thone ergiebt bedeutende Unterschiede in dem Verhältniss der Kieselerde zur Thonerde, so dass die rationellen Formeln, welche man als Ausdruck ihrer Constitution berechnet, oft stark von einander abweichen. Der Hauptgrund liegt darin, dass die Thone die Kieselerde in verschiedenen Zuständen enthalten,

<sup>1)</sup> Brogniart, *Traité des Arts céramiques*. T. II, p. 309.

theils an Thonerde und anderen Basen gebunden, theils frei; in dem letzteren Fall theils in der löslichen, theils in der unlöslichen Form. Der Gehalt an freier Kieselerde bedingt zugleich den Grad der Zähigkeit oder Kürze, der Magerkeit oder Fettigkeit der Thone. Die blosse Elementaranalyse gewährt daher eine nur unvollständige Einsicht in die Natur und den Werth der Thone, wenn sie nicht mit einer Bestimmung des Mengenverhältnisses der Kieselerde in den verschiedenen Zuständen verbunden ist. Aber eben diese Bestimmung ist bei der Analyse der Thone schwierig und umständlich und daher meist unterblieben. Genau ist unter Anderen Fresenius <sup>1)</sup> bei seiner Untersuchung der nassauischen Thone als Rohmaterial der dortigen Töpfereien darauf eingegangen. Soweit diese Kieselerde einigermaassen körnig oder sandig ist, lässt sie sich durch Schlämmung abscheiden, welche nach Schulze am besten auf folgende Weise ausgeführt wird: Das Schlämmglas, Fig. 72, ist 10 Zoll hoch,

Fig. 72.



2 1/2 Zoll weit und an dem Rand mit einer Messingfassung *a* mit Ausgussrohr *c* versehen. Das 18 Zoll lange Trichterrohr *b* ist 1/4 Zoll weit, am unteren Ende bis auf 1/16 Zoll Weite ausgezogen, welches Ende 1 Zoll hoch über dem Boden des Schlämmglases steht. Man zerreibt ungefähr 30 Grm. trocknen Thon in einem Mörser mit Wasser, mit der Vorsicht jedoch, keine Sandkörner und dergleichen zu zerdrücken, und wäscht den Thonbrei in das Glas *a*, worauf man einen Strahl von frischem Wasser unter einer Druckhöhe von 20<sup>mm</sup> durch den Trichter *b* einlaufen lässt, welcher mithin am Boden des Glases *a* einströmt. Durch die Heftigkeit der Strömung wird der Thon unaufhörlich aufgerührt, so dass sich das Feine im Wasser aufschlämmt und durch *c* abläuft, während das Grobe und der Sand in *a* zurückbleiben. Wenn das Wasser zuletzt klar abläuft, so wird der grobe Rückstand gesammelt, getrocknet und gewogen. Der abgeflossene Schlamm wird, nachdem er sich abgesetzt hat, einer zweiten Schlämmung im Glase *a* bei sehr niederem Druck von nur 3<sup>m</sup> des zuströmenden Wassers unterworfen, wodurch man einen zweiten Rückstand von feinerem Korn erhält. Das Feinste, der eigentliche Thongehalt, ergiebt sich aus der Differenz.

Fresenius untersuchte nun folgende Thone aus der Gegend von Höhr und Grenzhausen im Nassauischen:

1) Thon von Hillscheid, graulich-weiss, sehr sandig, giebt beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.

2) Thon von Bendorf, gelblich-grauweiss, feinsandig, giebt beim Erhitzen alkalisches Wasser und brennt sich weiss.

<sup>1)</sup> Erdm. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 64.

3) Thon von Baumbach, hell grau-weiss, fett, giebt beim Erhitzen saures Wasser und brennt sich weiss.

4) Thon von Grenzhäusen, sehr hell grau-weiss, fett, giebt in der Hitze saures Wasser und Sublimat von Salmiak und brennt sich weiss.

5) Thon von Ebernhahn, sehr hell gelb-grauweiss, fett, gab in der Hitze erst saures, dann alkalisches Wasser und brannte sich weiss.

Vorstehende Reihe ist die der abnehmenden Feuerfestigkeit.

Die mechanische Analyse des lufttrocknen Thons gab:

	1.	2.	3.	4.	5.
Groben Schlämmrückstand . . .	24,7	11,3	8,9	7,7	6,7
Feineren " . . .	11,3	12,5	10,5	12,2	9,7
Feinstes Schlammproduct (Thon)	57,3	70,7	71,7	71,7	74,8
Hygroskopische Feuchtigkeit .	6,2	5,4	8,9	8,4	8,9
	99,5	99,9	100,0	100,0	100,1

Die chemische Analyse der bei 100° getrockneten Thone ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde . . . . .	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonerde . . . . .	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47
Eisenoxyd <sup>1)</sup> . . . . .	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72
Kalk . . . . .	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08
Magnesia . . . . .	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87
Kali . . . . .	1,26	0,52	2,51	2,35	0,29
Wasser . . . . .	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72
	99,69	99,68	99,50	99,93	99,95

nebst Spuren von Natron, Manganoxydul, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor und organischen Stoffen.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure behandelt, hinterliessen die Thone einen Rückstand, aus dem unaufschliessbaren Theil und der Kieselerde des aufschliessbaren Theils bestehend, welche letztere mit kohlen-saurem Natron ausgezogen wurde. Der unaufschliessbare Theil verhielt sich fast wie reiner Quarzsand. Auch im natürlichen unveränderten Zu-stand lässt sich aus den Thonen etwas wenig Kieselerdehydrat mit koh-lensaurem Natron ausziehen.

Aus der Verbindung der mechanischen Analyse mit der Aufschlies-sung durch Schwefelsäure ergibt sich nun folgender Bestand:

<sup>1)</sup> Wo das Eisen als Oxydul vorkommt, ist dies ebenfalls als Oxyd berechnet.

Rückstand, unaufschliessbar	1.	2.	3.	4.	5.
a. grösster Schlemmrückstand	24,91	11,39	9,13	7,91	6,80
b. feinerer Schlemmrückstand .	11,40	12,64	7,07	12,45	9,80
c. feinsten Schlemmrückstand <sup>1)</sup>	20,64	23,37	—	9,27	1,59
d. Summe . . . . .	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Kieselerde:					
e. mit kohlen. Natron ausziehbar	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98
f. mit Schwefelsäure von den Basen abscheidbar . . .	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53
g. Gesamtsumme . . . . .	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80

Insofern es nicht möglich ist, das Hydrat der kieselsauren Thonerde von der übrigen Kieselsäure und den Silicaten, mit denen es in der Natur vorkommt, zu scheiden, so lässt sich eine Formel für die rationelle Constitution des ersteren nicht mit Sicherheit aufstellen. Berechnet man jedoch aus den drei am wenigsten Sand enthaltenden Thonen (Nr. 3, 4, 5) den Sauerstoff der Kieselerde, der Thonerde und des Wassers, so erhält man folgendes Verhältniss:

Nr.	Kieselerde	:	Thonerde	:	Wasser
3.	6	:	3,02	:	1,48
4.	6	:	2,86	:	1,72
5.	6	:	2,90	:	1,49

Diese Zahlen entsprechen 2 Aeq. Kieselerde auf 1 Aeq. Thonerde und 1,5 Aeq. Wasser oder der Formel:  $2(\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Wie man sieht, weicht diese Formel sehr von denen ab, welche für den thonigen Theil des Kaolins von Forchhammer, sowie von Brogniart und Malaguti . . . . .  $= 3\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , für den Passauer Kaolin von Brogniart und Malaguti . . . . .  $= 2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , für den andern Kaolin von denselben . . .  $= \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  aufgestellt wurden. Fresenius glaubt daher einen höhern Wassergehalt und mit diesem die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  annehmen zu sollen.

In der nachstehenden Uebersicht der Zusammensetzung feuerfester Thone sind der Vergleichung halber einige schlechte Sorten aufgenommen; ebenso einige unvollständige Analysen, welche der Vergleichung des Verhältnisses der Kieselerde zur Thonerde wegen immerhin von Interesse sind.

<sup>1)</sup> Aus der Differenz  $[= d - (a + b)]$  berechnet.

F r a n k r e i c h

Chemischer Bestand												
	Salvetat				Berthier	Salvetat	Berthier		Salvetat	Buisson	Salvetat	
	Beleu	Boulogne	Condé	Dourdan	Echassières	Gaujac	Hayanges	Labouchade	Malaise	Provins	Retourne-loup	Savanas
	Ardennon	Pas de Calais	Seine et Oise	Seine et Oise	Allier	Landes	Moselle	Allier	Haute Vienne	Seine et Oise	Seine et Marne	Ardeche
	Gelb	Graubraun	Grauer plastischer Thon	Weisser plastischer Thon	Weisser plastischer Thon		Gelblich sandig	Schmutzig gelbweiss	Gedarter plastischer Thon	Weisser plastischer Thon	Röthlich	Röthlich glimmerig
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Kieselerde .	63,57	69,42	44,50	60,60	49,20	46,50	66,10	55,40	52,55	52,10	42,00	58,76
Thonerde .	27,45	18,00	53,00	26,39	34,00	38,10	19,80	26,40	26,50	36,00	38,96	25,10
Kalk . . . .	0,55	2,00	1,34	0,84	—	Spur	—	—	3,00	5,00	1,04	Spur
Bittererde .	Spur	3,27	0,60	—	—	—	—	—	1,50	2,00	0,17	2,51
Eisenoxyd .	0,15	0,95	1,91	2,50	—	—	6,30	4,20	0,55	1,80	0,85	2,50
Kali . . . .	—	—	} Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur
Natron . . .	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . .	8,64	6,28		16,48	9,20	16,40	14,50	7,50	12,00	15,00	16,96	11,05
Hygroskop. Wasser }	1,27	2,24	12,87	—	—	0,42	—	—	1,55	—	2,27	1,45
Art der Verwendung .	—	—	zu Porzellan-kapseln etc.	—	Schmelz-tiegel.	Kapseln.	Feuerfeste Steine.	Glashäfen.	Kapseln.	Kapseln u. feuerfeste Steine	Kapseln.	Stahlschmelz-tiegel.

Feuerfeste Thone.

Chemischer Bestand	D e u t s c h l a n d								
	Salvetat					Schwarz	Pagels		Wagner
	Grossalme- rode Hessen- Cassel Grau	Schildorf bei Passau  Dunkelgrau	Loshayn bei Meissen  Schwärzlich quarzig	Theuberg bei Karlsbad  Weiss, fett	Gottveith bei Krems  Schmutzig grünlich	Polnisch Neudorf			Einberg bei Coburg  Dunkelgrau
						Grube Amalie			
						Frisch	Gebraunt		
	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
Kieselerde . . . . .	47,50	45,79	61,52	58,39	65,60	66,33	57,25	62,85	53,00
Thonerde . . . . .	34,37	28,10	20,92	27,94	20,75	18,94	29,04	31,89	27,00
Kalk . . . . .	0,50	2,00	0,02	2,74	1,65	0,84	0,83	0,92	1,25
Bittererde . . . . .	1,00	—	4,97	1,00	Spur	0,45	0,67	0,84	—
Eisenoxyd . . . . .	1,24	6,55	0,50	Spur	2,00	2,27	1,02	1,12	1,75
Kali . . . . .	Spur	—	Spur	—	Spur	—	2,15	2,37	—
Natron . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . . .	14,00	16,50	11,70	10,00	10,00	11,17	9,78	—	—
Hygroskopisches Wasser . .	0,43	0,05	2,70	0,49	1,00	—	—	—	—
Art der Verwendung . . . .	Gew. Tiegel.	Graphit- tiegel.	Kapseln.	Kapseln.	Kapseln.	Thon- waren, Zinkmuffeln.	Porzellankapseln etc.		Porzellan- kapseln, feuerfeste Steine.

Bemerkung: Bei Nr. 19 bis 24 incl., bei Nr. 30 u. 31, bei 40 bis 43 incl., endlich bei Nr. 46 u. 47 ist Eisenoxydul, nicht Oxyd vorhanden. Ferner enthält Nr. 19 0,06 Phosphorsäure; Nr. 19 0,58, Nr. 21 0,44, Nr. 32 0,90, Nr. 33 3,17, Nr. 34 2,82, Nr. 35 2,53, Nr. 36 3,46, Nr. 21 2,46, Nr. 39 1,89 organische Materie. In Nr. 18, 19 u. 20 ist kohlensaurer Kalk.

Chemischer Bestand	G r o s s b r i t a n n i e n										
	C. Tookey	E. Cowper	C. Tookey	T. H. Henry		Salvetat	J. Spiller	Burbidge	Hambly		H. Taylor
	Stourbridge Worcestershire		Congreaves Worcestershire	Brierley Hill Staffordshire			Glascote bei Tamworth		Stanning- ton bei Sheffield	Edensor bei Derby	Newcastle on Tyne
	Braun	Beste Sorte	Dunkelbraun								
	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.
Kieselerde .	65,10	63,30	57,31	51,80	51,70	45,27	50,20	49,40	48,04	48,08	55,50
Thonerde . .	22,22	23,30	26,58	30,40	28,50	28,77	32,59	32,80	34,47	36,89	27,75
Kalk . . . .	0,14	0,73	0,71	—	—	0,47	0,36	?	0,66	0,55	0,67
Bittererde . .	0,18	—	0,49	0,50	0,85	—	0,44	0,42	0,45	Spur	0,75
Eisenoxyd .	1,92	1,80	2,83	4,14	5,85	7,72	3,52	3,87	3,05	2,26	2,01
Kali . . . .	0,18	—	0,44	—	—	—	2,32	2,24	1,94	1,88	2,19
Natron . . .	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	0,44
Wasser . . .	7,10	} 10,30 {	8,52	—	—	—	9,69	9,84	11,15	10,87	10,53
Hygroskop. } Wasser }	2,18		2,26	13,11	12,50	17,34	3,00	—	—	—	—
Art der Ver- wendung .	Glashfen.	—	—	—	—	—	Feuerfeste Steine und Kapseln.		Stahlschmelzriegel.		Feuerfeste Steine.

Feuerfeste Thone.

Chemischer Bestand	G r o s s b r i t a n n i e n									
	W. Weston		Edward Riley							
	Teign- mouth Devon- shire	Poole Dorset- shire	D o w l a i s							
	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.
Kieselerde . . . . .	52,06	48,99	67,12	44,25	53,05	47,29	46,26	58,10	53,99	57,10
Thonerde . . . . .	29,38	32,11	21,18	34,76	28,13	33,07	32,14	26,59	28,66	26,77
Kalk . . . . .	0,43	0,43	0,32	0,34	0,17	0,45	0,73	0,40	0,31	0,28
Bittererde . . . . .	0,02	0,22	0,84	1,18	1,20	1,06	1,21	0,99	0,88	1,07
Eisenoxyd . . . . .	2,37	2,34	1,85	3,41	2,48	2,52	2,99	2,97	3,27	3,10
Kali . . . . .	2,29	3,31	2,02	1,58	4,19	2,13	2,11	1,21	1,76	1,85
Natron . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . . .	10,27	9,63	4,82	8,56	5,82	9,07	8,79	7,57	7,41	6,44
Hygroskopisches Wasser	2,56	2,33	1,39	2,89	2,20	2,19	2,77	1,41	1,52	1,76
Art der Verwendung . .	Cornwall - Tegel.		—	—	—	—	—	—	—	—



Chemischer Bestand	G r o s s b r i t a n n i e n									Amerika
	J. Brown	R. A. Couper	J. Brown	J. Higginbotham	T. H. Henry	J. Spiller	R. A. Couper	J. Brown	Schwarz	
	G l a s g o w				I r l a n d		C o r n w a l l		Gartsherrie Schottland Gelblich-grau	Delaware Vereinigte Staaten Graugrün mit rothen Flecken
	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.
Kieselerde . . . . .	66,16	66,68	53,66	46,38	79,40	74,44	46,32	46,29	59,48	72,33
Thonerde . . . . .	22,54	26,08	32,00	38,04	12,25	19,04	39,74	40,09	28,95	16,75
Kalk . . . . .	1,42	0,84	0,40	1,20	0,50	0,45	0,36	0,50	Spur	2,00
Bittererde . . . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,27	0,44	—	—	0,07
Eisenoxyd . . . . .	5,31	1,26	1,35	1,04	1,30	0,61	0,27	0,27	1,05	1,29
Kali . . . . .	—	—	—	—	—	2,07	—	—	—	—
Natron . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser . . . . .	3,14	5,14	12,08	13,57	5,20	3,71	12,67	12,67	11,05	6,84
Hygroskopisches Wasser	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,14
Art der Verwendung .	Kapseln, Glashäfen, Tiegel, feuerfeste Steine.	Ordin. Steinzeug.	Pfeifen.	—	—	—	Zu Porzellan, Fayence etc.		Zu feuerfesten Steinen.	Kapseln und Glashäfen.

Die Erfahrung lehrt, dass die Elementaranalyse oft einen sehr unsichern Anhaltspunkt über die Feuerbeständigkeit der Thone giebt. Der Grund liegt nicht nur in den Mängeln der chemischen Analyse, sondern grossentheils in dem unbestimmten Begriff der Feuerfestigkeit.

Wie schon oben bemerkt, würde man einen grossen Fehler begehen, wenn man den Begriff von „feuerfest“ mit dem Begriff der absoluten Unschmelzbarkeit zusammenwerfen wollte. Die Thone pflegen mit steigender Hitze zuerst unter starker Volumverminderung von 10 bis 15 Proc. (Schwindung) ihr gebundenes Wasser zu verlieren, also in gebrannten Thon überzugehen, in welchem Zustand sie eine nicht mehr aufschlämmbare, poröse, das Wasser stark einsaugende Masse bilden. Bei einem höheren Feuersgrad vermindert sich diese Porosität und Durchdringlichkeit stufenweise, es tritt unter ganzlichem Verlust derselben eine Sinterung als Vorspiel, zuletzt vollständige Schmelzung ein. Die reineren Thone durchlaufen diese Stufen sehr langsam und widerstehen bei den praktisch vorkommenden hohen Hitzgraden der Schmelzung meist ganz; dagegen giebt es wohl keinen einzigen Thon, der bei diesen Hitzgraden nicht allmählig dicht wird und zu Steinmasse zusammensintert. Im praktischen Leben pflegt jeder seinen Thon feuerfest zu nennen, wenn dieser Thon „steht“, d. i. für den speciellen Zweck und die obwaltenden speciellen Umstände im gegebenen Feuer aushält. Ja es handelt sich dabei nicht einmal immer um Sintern und Schmelzen, sondern hier und da um blosses Zerbröckeln, Zerklüften und Mürbewerden. Auch beim Erweichen und Schmelzen der Thone unterscheidet man in der Regel nicht gehörig zwischen den verschiedenen Ursachen, welche beim Gebrauch auf einen Thon einwirken. Mitunter hat man ausschliesslich mit der Hitze zu thun; in diesem am wenigsten häufigen Fall widerstehen die Thone noch am besten. Oder es wirken neben der Hitze noch Metalloxyde, Schlacken, Flugasche, alkalische Dämpfe u. s. w. und der Thon ist neben dem mechanischen noch einem chemischen Angriff ausgesetzt, wobei die Beständigkeit des Thons schon weit mehr in Frage gestellt ist. Endlich ist es ein Unterschied, ob die Hitze stetig oder unterbrochen wirkt, ob schroffe Abkühlung oder sehr allmähliche statthat. Es ist z. B. Thatsache, dass aus gleichem Thon in gleicher Weise bereitete feuerfeste Masse im Futter eines Porzellanofens trotz der schroffen Abkühlung nach jedem Brand Jahrzehnte steht, während dieselbe Masse und selbst bessere schon in einigen Monaten den alkalischen Dämpfen des Glasofens unterliegt.

Was den Werth der Elementaranalyse anlangt, so giebt diese allerdings Aufschluss über die gröberen, nicht aber über die feineren Beziehungen und Einflüsse der Bestandtheile auf die Fähigkeit des Thons zu sintern oder zu schmelzen. Sie zeigt mit hinreichender Genauigkeit an, wieviel Eisenoxyde, wieviel Kalk, Bittererde ein Thon enthält, und man weiss, dass ein Thon im Allgemeinen nicht mehr zur Bezeichnung feuerfest berechtigt ist, wenn der Betrag dieser Stoffe etwa  $\frac{1}{15}$  bis  $\frac{1}{20}$  des Gewichts überschreitet. Unglücklicher Weise ist aber die Strengflüs-

sigkeit der Thone gerade von denjenigen Stoffen am meisten beeinflusst, welche sich einer scharfen Bestimmung in der Analyse am meisten entziehen. Der Einfluss von einem Bruchtheil eines Procentes an Alkalien oder an phosphorsauren Salzen ist bereits praktisch fühlbar. Dazu kommt, dass die gewöhnlichen Thonanalysen meist gar keinen oder nur einen sehr dürftigen Aufschluss über die Constitution der Thone, über das Maass der gebundenen und der freien, der als Thonerdesilicat oder sonst vorhandenen Kieselerde, der löslichen und der unlöslichen Kieselerde, sowie der als Silicate oder der frei vorhandenen Basen geben.

Um einigermaassen einen praktischen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte feuerfester Thone zu gewinnen, hat C. Bischof<sup>1)</sup> eine Methode angegeben, die richtig verstanden einen guten Führer abgeben kann. Er geht davon aus, dass der in gewöhnlichen Feuerungen unschmelzbare Quarz einem Thon beigemengt, diesen strengflüssiger macht, und dass die Quantitäten Quarz, welche man verschiedenen Thonen zusetzen muss, um sie auf gleichen Grad der Strengflüssigkeit zu bringen, annähernd ein Maass der Feuerfestigkeit der Thone selbst ist. Zur Vergleichung dient ein Thon der besten Qualität aus Garnkirk in Schottland. Der Quarz muss vollkommen rein sein; er wird feingerieben und mit jedem der beiden Thone im Verhältniss von 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 Thln. genau gemengt. Man erhält auf diese Weise eine doppelte Stufenleiter von je sieben verschiedenen Mischungen, welche in einem Tiegel in einem Deville'schen Ofen (s. S. 240) 12 Minuten lang vor einem Gebläse einer bis zum Weissglühen gesteigerten hellen Rothglühhitze ausgesetzt werden. Man findet dann, bei welchem Quarzversatz der eine und bei welchem der andere Thon eine gleiche Sinterung zeigen, und damit ist das Verhältniss (der Grad) der Strengflüssigkeit gegeben.

Bischof bezeichnet diesen mit der Zahl, welche den Quarzzusatz anzeigt. Es sei z. B. bei einem zu untersuchenden Thon der Einfluss des Feuers bei einem Zusatz von 2 Thln. Quarz so gross, wie bei dem Thon von Garnkirk bei 1 Thl. Quarz, so ist die Feuerfestigkeit jenes = 2. — Der Quarzzusatz kann zu gleicher Zeit ein Maass für die bindende Kraft des Thons, d. h. für seine Fettigkeit und Magerkeit geben. Während die Strengflüssigkeit in umgekehrtem, so steht das Bindevermögen des Thons in geradem Verhältniss zum Quarzversatz. Bei den Proben untersucht man, ob die getrocknete ungebrannte Mischung des Thons, mit dem Ballen des Fingers gestrichen, anfängt abzustäuben. Derjenige Quarzversatz, bei dem dieses beginnt, bezeichnet den Grad des Bindevermögens. So fand Bischof:

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 54, 127; Bd. CLXI, S. 208 u. 291; Bd. CLXIII, S. 127; Bd. CLXIV, S. 116.

Bei	den Grad	
	der Streng- flüssigkeit	des Binde- vermögens
Belgische } bester von Anglaur . . .	1 bis 2	6
Thone } von Vieille Montagne . .	2 „ 3	6
Antonienhütte b. Ruda in Oberschlesien	1 „ 2	4
Coburg . . . . .	2	5
Bregen bei Drehna . . . . .	1 bis 2	2
Boltze in Salzmünde bei Halle . . .	3 „ 4	3
Von Schneider in Wettin . . . . .	2 „ 3	3
Schletta in Meissen . . . . .	2 „ 3	3 bis 4
Mönchberg bei Cassel . . . . .	3 „ 4	—
Coblenz . . . . .	2 „ 3	—
Hirschberg bei Grossalmerode . . .	1 „ 2	8
Polnischer Thon, i. Schlesien gebraucht	0 „ 1	5
Niederpleis an der Sieg . . . . .	3 „ 4	8

Um solche Proben streng vergleichbar zu machen, müsste ein stets gleichfeines Quarzpulver, ein genau gleicher Hitzgrad und genau die gleiche Beschaffenheit der Proben nach dem Glühen zu Grunde gelegt werden, was sich natürlich nur annähernd erreichen lässt. Je bindender ein Thon für gleiche Strenge, um so besser, weil seine Feuerfestigkeit alsdann durch Zusätze verbessert werden kann.

Für Thone mit einem Bindevermögen unter 2, welche also schon von Natur sehr viel Sand enthalten, ist die Bischof'sche Probe der Feuerfestigkeit nicht mehr maassgebend. Solche Thone verhalten sich anfangs sehr strengflüssig, schmelzen aber plötzlich mit der Weissgluth. Sie werden am besten erst geschlämmt und der dem Gewicht nach bestimmte thonige Bestandtheil der Feuerfestigkeitsprobe unterworfen. Zwei Thone aus der Gegend von Bautzen, welche in dem dortigen grossen Etablissement „Margarethenhütte“ verarbeitet werden und der eine (I) das 30 Lachter mächtige Hangende, der andere (II) das Liegende eines Braunkohlenflützes bilden, gaben folgendes Resultat:

	Natürlicher Thon		Abgeschlämmter Thon		Betrag des abgeschlämmten thonigen Theils
	Feuerfestigkeit	Bindevermögen	Feuerfestigkeit	Bindevermögen	
I.	besser als 1	2	fast wie Garnkirk-Thon	4 bis 5	65 Proc.
II.	2 bis 3	5	über 2	6	89,7 „

Eine einfache Probe der Feuerfestigkeit des Thons besteht darin, dass man ein Bruchstück mit dem Messer zu einer scharfen Kante zuspitzt und die Probe in einem bedeckten Tiegel einer sehr starken Glühhitze aussetzt. Bei sehr feuerfestem Thon bleiben die Kanten nach dem Glühen scharf, bei weniger feuerfestem runden sie sich mehr oder weniger oder schmelzen ab. Es versteht sich von selbst, dass bei diesem Versuch keine Asche und dergleichen an die Thonprobe kommen darf.

In den westphälischen Hüttenwerken probirt man die Thone nach C. Otto <sup>1)</sup> durch unmittelbaren Vergleich in Feuer. Man macht von dem zu probirenden Thon und von dem, mit dem er verglichen werden soll, ganz gleiche Probesteine und setzt sie in einem guten Sefström'schen Ofen ein. Um jedoch einer etwaigen Ungleichheit der Wirkung der einen oder anderen Seite des Ofens Rechnung zu tragen, stellt man die Steine in dem Sinn der Figur 73 einander kreuzweis gegenüber. Am bequem-

Fig. 73.



sten bedient man sich eines Sefström'schen Ofens (s. unten) von 12 Zoll Weite und 18 Zoll Höhe mit 8 Düsen von  $\frac{3}{8}$  Zoll Weite und  $3\frac{1}{2}$  Zoll über dem Boden. Die Probesteine, die vor dem Versuch gebrannt werden, macht man am besten 4 Zoll lang,

$2\frac{1}{4}$  Zoll breit und  $1\frac{1}{2}$  Zoll dick. Man feuert mit Holzkohlen langsam an, dann mit wallnussgrossen Kokesstücken, bei einer Windpressung erst von  $\frac{1}{4}$ , dann von  $\frac{1}{2}$  Zoll Quecksilbersäule, bis einer von beiden Steinen stark abgeschmolzen ist. Thone zu feuerfesten Steinen, die für Dampfkesselfeuerungen genügen, schmelzen, wenn man  $\frac{1}{4}$  Zoll Windpressung während der Dauer des Versuchs beibehält, in 2 Stunden, feuerfestere in 3 bis  $3\frac{1}{2}$ ; — bei  $\frac{1}{2}$  Zoll Pressung, die besten schon nach 1 Stunde. Die Methode lässt selbst kleine Unterschiede in der Feuerfestigkeit erkennen.

Bei der Auswahl des Thons für feuerfeste Geräthschaften ist mit Sorgfalt darauf zu sehen, dass derselbe frei ist von schädlichen Einschlüssen. Die Thone der Kohlenformation enthalten häufig Eisenkies in grösseren oder kleineren Körnern eingeschlossen. In der Glühhitze oxydirt sich das Schwefeleisen, es bildet sich Eisenoxydul oder Oxyd, welches den umgebenden Thon schmilzt, so dass Höhlungen, bei Schmelztiegeln Löcher u. s. w. entstehen. Man würde sich täuschen, wenn man glauben wollte, dass in unseren Oefen durch die Gegenwart von Brennmaterial eine Oxydation nicht möglich sei; man kann sich leicht vom Gegentheile überzeugen, wenn man Stücke Schwefelkies, absichtlich in Thon eingebettet, der Glühhitze aussetzt. Einen ganz ähnlichen Einfluss wie der Schwefelkies haben Kalkstückchen, wenn solche in dem Thon vorkommen. Ist der Kalk nicht in isolirten Körnern, sondern gleichmässig in der Masse zertheilt, so entstehen keine Ausschmelzungen, der Thon wird nur entsprechend an Feuerfestigkeit verlieren.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 198.

## Von den Schmelztiegeln.

Unter Schmelztiegel versteht man offene, tragbare Gefässe, von welchem Material sie auch sein mögen, welche dazu bestimmt sind, verschiedene Substanzen bei hohen Hitzgraden zu behandeln. Meistentheils sind die Tiegel aus Thon und Graphit, zuweilen aus Eisen, Platin, Kalk, Thonerde, Kohle, Speckstein u. s. w.

Nach dem englischen Sprachgebrauch bedeutet das Wort „Tiegel“ stets ein bewegliches, nicht zum Ofen gehörendes Geräthe, während man in Deutschland und Frankreich damit auch gewisse Theile von Schachtöfen bezeichnet. Das lateinische Wort der Alchemisten („crucibulum“)<sup>1)</sup>, sowie die davon abgeleiteten französischen („creuset“) und englischen („crucible“) Bezeichnungen für Tiegel, rühren von dem Gebrauch der Alchemisten her, die Tiegel mit einem Kreuz („crux“) zu bezeichnen, wie denn der Gebrauch ähnlicher Zeichen sehr verbreitet war und noch nicht gänzlich verschwunden ist. Zeuge sind das einem *R* ähnliche Zeichen, womit die ärztlichen Recepte anfangen, ursprünglich nicht die Abkürzung für „Recipe“, wie man es gewöhnlich deutet, sondern das astrologische Zeichen des Jupiter ( $\mathcal{Z}$ )<sup>2)</sup>, und manche althergebrachte Bäckerzeichen als Reste der Runenschrift.

Gute Schmelztiegel müssen folgende Eigenschaften besitzen:

- 1) Sie müssen einer hohen Temperatur ohne Sinterung oder Schmelzung widerstehen.
- 2) Sie müssen in der Hitze hinreichenden Zusammenhang haben, damit man sie, ohne sie zu zerbrechen, mit der Zange fassen kann.
- 3) Sie müssen in vielen Fällen schroffe Temperaturwechsel aushalten, also nicht reissen, wenn man sie kalt in einen weissglühenden Ofen setzt, oder wenn man sie weissglühend an der Luft erkalten lässt.
- 4) Müssen sie in allen Fällen der Einwirkung der Asche und in gewissen Fällen auch Substanzen widerstehen, welche als Flussmittel wirken, z. B. Bleioxyd u. a. m.

**Schmelztiegel aus Thon.** Der Thon zu Schmelztiegeln muss der sehr bedeutenden Schwindung wegen mit einem sogenannten Cement versetzt werden, welcher aus Quarz (Quarzsand), Chamotte und ähnlichen Zusätzen besteht. Insofern die Schwindung, welche bei den feuerfesten Thonen erst mit der vollständigen Sinterung, also in der Weissglühhitze aufhört, die Hauptursache des Reissens der Tiegel ist, so müssen jene Zusätze, wenn sie das Reissen verhindern sollen, natürlich möglichst frei von Schwindung, sie müssen ausserdem unschmelzbar sein und in keiner Weise erweichend oder schmelzend auf den Thon einwirken. Der frische

<sup>1)</sup> Johnson, Diction. London. 1850. — <sup>2)</sup> J. A. Paris, Pharmacologia. p. 13. 1833.

Thon ist zunächst fein zu mahlen und dann mit dem Cement zu versetzen, ehe man ihn mit Wasser anmacht. Am besten setzt man ihn längere Zeit der Witterung und dem Frost aus, damit sich die Theilchen aufschliessen und im Wasser zertheilen. Als Chamotte nimmt man zerstoßene Scherben von feuerfesten Ziegeln; das trefflichste Material sind alte Glashäfen, weil sie Monate lang einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt waren. Scherben jeder Art müssen zuvor von anhängenden Unreinigkeiten, Glas u. dergl. befreit werden. In Ermangelung von Scherben muss man Thon eigens brennen. Von grosser Wichtigkeit ist das Korn der zuzusetzenden Chamotte. Sie verfehlt ihren Zweck theilweise, wenn sie als feiner Staub, und erschwert die Formung, wenn sie in sehr grobem Korn zugesetzt wird. Im Allgemeinen ist ein mittleres Korn, etwa wie grobes Schiesspulver, das geeignete; nach Brongniart ein gemischtes Korn aus ein Theil feinerer und ein Theil gröberer Chamotte, das vortheilhafteste. Die Quantität der beizumischenden Chamotte richtet sich nach dem Korn der letzteren und nach dem Bindevermögen des Thons. Man kann um so mehr nehmen, je kleiner das erstere und je grösser das letztere, im Allgemeinen etwa  $\frac{1}{3}$  des frischen Thons.

Der Zusatz von Quarz, Graphit oder Kokes zu dem Thon der Tiegel erfüllt noch einen andern Zweck als den, der Schwindung zu begegnen, nämlich Tiegel aus gutem, feuerfestem Thon erweichen zuletzt in dem Feuer, verlieren ihre Form und biegen sich. Ist dagegen eine unschmelzbare Substanz wie die genannten in dem Thon vorhanden, so bilden diese gewissermaassen ein starres Skelet, welches dem Tiegel im Feuer den nöthigen Halt giebt. Was den Quarz anbelangt, so ist jedoch zu beachten, dass dieser bei höheren Hitzgraden mit den Bestandtheilen des Thons chemische Verbindung eingeht, und zwar um so mehr, je feiner der Quarz gemahlen war<sup>1)</sup>.

Die Qualität der Thontiegel kann leicht durch eine Probe in dem Sinne der künftigen Verwendung ermittelt werden. Will man sich überzeugen, ob ein Tiegel durchfressen wird, so schmilzt man Bleioxyd oder besser ein Gemisch von Bleioxyd und Kupferoxyd darin; wenn der Tiegel längere Zeit diese Probe besteht, so wird er sicher in allen ähnlichen Fällen Stand halten. Dafür nicht geeignete Tiegel werden bei dieser Probe schon nach wenigen Minuten durchlöchert. Man wird dabei stets finden, dass die Wand des Tiegels nicht gleichmässig weggefressen wird, sondern unregelmässig, in Höhlungen, von denen zuletzt eine oder zwei den Tiegel durchbohren. Diese Erscheinung rührt von der Unregelmässigkeit im Korn und Gefüge der Tiegel her. Die Gleichmässigkeit in beiden Beziehungen ist daher von grosser Wichtigkeit.

Die Corrosion ist übrigens von der blossen Infiltration zu unterscheiden, denn es kann irgend ein im Feuer flüssiger Stoff, der den Tiegel in keinerlei Weise angreift, von den porösen Wänden aufgesaugt werden. Im All-

<sup>1)</sup> Berthier, *Traité des Essais*. T. I, p. 66. Vergl. auch S. 202.

gemeinen, je feiner, gleichmässiger und geschlossener das Korn, um so weniger wird ein Tiegel von Flüssigkeiten angegriffen oder infiltrirt werden; unglücklicher Weise wächst aber auch in demselben Verhältniss ihre Neigung zu reissen. Die Eigenschaft der Tiegel, von geschmolzenen Stoffen angegriffen zu werden, hängt nicht mit der Feuerfestigkeit des Thons zusammen.

Man braucht die Tiegel theils gebrannt, wie z. B. die hessischen und die kleineren überhaupt, theils nur getrocknet, wie z. B. die grossen Stourbridge-Tiegel, zu 40 Pfund Metall und darüber, welche man in Messinggiessereien verwendet. Man setzt sie in die Schmelz-Windöfen, nachdem man das Feuer vorher auf einige Zoll mit frischem Kokes bedeckt hat, anfangs verkehrt ein, und erhitzt sie allmähig auf die Rothglühhitze. Als dann kehrt man sie rasch um, und beschickt sie mit dem Messing. Wenn man diese Tiegel vorrätzig brennt und dann verwendet, reissen sie unfehlbar. Es kann als allgemeine Regel ausgesprochen werden, dass für Tiegel und Thongefässe überhaupt die Gefahr des Reissens mit der Grösse zunimmt, offenbar, weil sie in demselben Verhältniss sich ungleich erhitzen.

**Tiegel aus Stourbridge.** Der bei dem Städtchen Stourbridge in der Steinkohle vorkommende berühmte Thon ist dunkelgrau, schwer, hart, fast steinartig, von unebnem Bruch und so dicht, dass er kaum noch Weingeist einsaugt. Er zerfällt in Wasser, zertheilt sich aber erst nach längerer Zeit vollständig. Als Chamotte verwendet man Glashäfen aus demselben Thon, die man reinigt, in einer Mühle mit stehenden Steinen mahlt und siebt. Hat man den frischen Thon mit Chamotte und Wasser gemischt, so lässt man die Masse mit den Füssen durchtreten. Die Formung geschieht von Hand in folgender Weise. Der Arbeiter hat vor sich auf der Drehscheibe einen auf der Spindel *b* laufenden Kern *d* von Holz, Fig. 74. Auf die Spitze dieses Kerns legt er einen Ballen Tiegelmasse und breitet ihn anfangs mit einem flachen Holz, dann mit den Händen über den Block nach unten aus. Eine, neben dem Kern befestigte Schablone, die sich an die Flantsche *a* anlegt, giebt den äusseren Contour und mit diesem die Dicke der Wände und des Bodens. Sobald der Tiegel geformt ist, hebt man den Kern mit sammt der Spindel aus und dreht ihn um. Der Tiegel löst sich dann bei einiger Nachhülfe ab, worauf man den Ausguss mit dem Finger eindrückt. Die Ablösung von dem Kern geht leichter, wenn man über diesen vorher eine leinene Haube streift, die man dann aus dem fertigen Tiegel wieder wegnimmt. Diese Tiegel müssen sehr langsam getrocknet werden. Man hat 25 verschiedene Grössen, die von 10 Pfund bis zu 140 Pfund Metall fassen.



Fig. 74. masse und breitet ihn anfangs mit einem flachen Holz, dann mit den Händen über den Block nach unten aus. Eine, neben dem Kern befestigte Schablone, die sich an die Flantsche *a* anlegt, giebt den äusseren Contour und mit diesem die Dicke der Wände und des Bodens. Sobald der Tiegel geformt ist, hebt man den Kern mit sammt der Spindel aus und dreht ihn um. Der Tiegel löst sich dann bei einiger Nachhülfe ab, worauf man den Ausguss mit dem Finger eindrückt. Die Ablösung von dem Kern geht leichter, wenn man über diesen vorher eine leinene Haube streift, die man dann aus dem fertigen Tiegel wieder wegnimmt. Diese Tiegel müssen sehr langsam getrocknet werden. Man hat 25 verschiedene Grössen, die von 10 Pfund bis zu 140 Pfund Metall fassen.

Für die Versetzung des Stourbridgethons mit Kohle hat Anstey<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ure Dictionary of Arts, p. 376. 1839.



ein Patent genommen, wonach zwei Theile Thon mit einem Theile harter gesiebter Gaskohle zu Tiegeln genommen werden soll.

**Tiegel von Cornwall.** In Cornwall verfertigt man in grossem Maassstabe Tiegel zum Kupferprobiren. Nach Price <sup>1)</sup> hat diese Fabrikation wenige Jahre vor der Veröffentlichung seines Werkes in Truro angefangen und trug dem Erfinder einen Preis von der Society of Arts ein. Man macht zwei Nummern, die grössere 3 Zoll weit und  $3\frac{1}{2}$  Zoll hoch, auswendig gemessen. Die Masse ist von grobem Korn, in- und auswendig mit kleinen schwarzen Punkten bedeckt, welche ohne Zweifel von Eisenoxyd herrühren. Oft ist die äussere Fläche mehr oder weniger rothbraun angelaufen. Die Tiegel von Cornwall werden stets in gebranntem Zustande versendet, vertragen aber demungeachtet raschen Temperaturwechsel, wenigstens die der bezeichneten Grösse; nicht so grössere Kaliber. Eine genaue Vergleichung der Producte der beiden dortigen Fabrikanten, Juleff von Redruth und Mitchell von Truro, zeigt keinen Unterschied in der Güte, nur sind die letzteren etwas saubrer gearbeitet. Sie erweichen in der Weissglühhitze und werden von schmelzendem Bleioxyd stark angegriffen; die von Truro am stärksten. Eine Analyse einer Probe aus einem Brand von Juleff von A. Dick im Laboratorium des Verfassers ergab:

Kieselerde . . . . .	72,39
Thonerde . . . . .	25,32
Eisenoxyd . . . . .	1,07
Kalk . . . . .	0,38
Bittererde . . . . .	Spur
Kali . . . . .	1,14
	<hr/>
	100,30

Die Masse zu grösseren Tiegeln wird zusammengesetzt aus:

- 1 Gew.-Thl. Thon von Teignmouth
- 1 " " " " Pool
- 2 " " Sand von St. Agnes' Beacon in Cornwall.

Kleinere, weniger feuerfeste Tiegel werden aus derselben Mischung mit Zusatz von  $\frac{1}{8}$  Kaolin von St. Austell gemacht.

**Londoner Tiegel.** Die in London fabricirten Tiegel sind von geschlossenem Korn und rothbrauner Farbe; sie müssen, weil sehr geneigt zum Reissen, beim Gebrauch vorsichtig behandelt werden, widerstehen dagegen nach dem Urtheil der Prüfungscommission der Industriesausstellung in London im Jahre 1851 <sup>2)</sup>, welches der Verfasser in seinem Laboratorium durchaus bestätigt fand, dem schmelzenden Bleioxyd ausgezeichnet.

In den letzten Jahren sind aus der Fabrik der Patent Plumbago

<sup>1)</sup> Mineralogia Cornubiensis. p. 32. 1778. — <sup>2)</sup> Jury Reports, p. 585.

Crucible Compagnie (Battersea Works) sauber gearbeitete, feuerbeständige Tiegel hervorgegangen, welche ebenfalls wenig von Flussmitteln angegriffen werden. Sie sind in der französischen Manier aus importirtem Thon gearbeitet und kommen in dem Handel unter dem Namen „White fluxing pots“ vor. Die ganz kleinen Nummern abgerechnet, vertragen sie Temperaturwechsel schlecht, bekommen namentlich im Boden gern oberflächliche Risse von innen bis auf eine gewisse Tiefe, wahrscheinlich weil aus irgend einer Veranlassung bei der Fabrikation die Masse im Innern

Fig. 75.

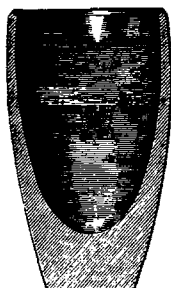
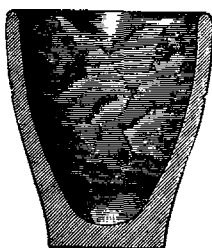


Fig. 76.



wasserreicher ist als im Aeussern. In diesem Punkt zeichnen sie sich zu ihrem Nachtheil vor den französischen aus. Fig. 76 stellt einen Londoner Tiegel, Fig. 75 einen „White fluxing pot“, im Durchschnitt vor. Die Bezeichnung „white fluxing pot“ dient zur Unterscheidung von den Londoner Tiegeln, mit

welchem Namen man mehr die Gattung als den Ursprung im Auge hat. Die kleinste Nummer ist  $2\frac{1}{2}$  Zoll hoch, die grösste  $8\frac{1}{2}$  Zoll; der abgebildete gehört zu einer mittleren Gattung von  $4\frac{1}{4}$  Zoll.

**Hessische Tiegel.** Die hessischen Tiegel waren früher — schon Glauber (1604 bis 1668) rühmte ihre Vorzüge — und sind zum Theil noch die beliebtesten in chemischen Laboratorien. Sie sind meist am Fuss rund, oben dreieckig, so dass jede Ecke einen Ausguss bildet und werden in Sätzen von je sechs in einander passenden Nummern verkauft. Sie werden leicht von Flussmitteln angegriffen, widerstehen dagegen ausgezeichnet dem Temperaturwechsel, so dass sie öfter hintereinander im Feuer gebraucht und wieder abgekühlt werden können, ohne zu reissen. Ihre Masse besteht aus dem berühmten Thon von Grossalmerode (vergl. Tab. S. 216 Nr. 13), dessen alter Ruhm die strengen Proben der neuesten Zeit bestanden hat, und einem ziemlich groben Quarzsand. Der Thon kommt am Hirschberg bei dem genannten Orte in einem 12 bis 15 Fuss mächtigen Lager vor; er ist von bläulichgrauer Farbe und zeigt beim Zerschlagen fettglänzende, gelbgefärbte Ablösungen; er fühlt sich zart und fettig an, schneidet sich glatt und haftet stark an der Zunge. Der in der Nähe über dem Thonlager vorkommende Sand ist gelblichweiss, aus ziemlich gleich grossen abgerundeten durchscheinenden Körnern bestehend, mit sehr wenigen fremden Einmengungen. Er braust mit Säuren nicht, giebt an sie nur wenig Eisen und Kalk ab und ist um etwa 1 Grad (Bischof) weniger feuerfest als reiner Quarz.

Die Masse der Tiegel besteht aus gleichen Gewichten Thon und Sand.

Sie werden stets in gebranntem Zustande versendet, sind von graubrauner Farbe und sehr rauher Oberfläche. Diese Rauheit rührt davon her, dass der eingemengte Thon zwischen den Sandkörnern zurückschwindet. Berthier erhielt bei der Analyse von hessischen Tiegeln:

Kieselerde . . . . .	70,9
Thonerde . . . . .	24,8
Eisenoxyd . . . . .	3,8
	<hr/>
	99,5

Der Zusatz von grobem Sand giebt zu Schwankungen in dem chemischen Bestand Anlass, wenn man nicht zum Behuf der Analyse grössere Quantitäten fein reibt. Schon Wurzer hat bei seinen Untersuchungen über die hessischen Schmelztiegel die Bestandtheile bei verschiedenen Proben in sehr abweichenden Verhältnissen erhalten; wenn er dagegen in dem Thon von Almerode 65,4 Proc. Thonerde gefunden haben will, so kann dies nur auf Irrthum beruhen. Die von ihm beobachtete Gegenwart von Titansäure ist dagegen von Riley<sup>1)</sup> für die Thone überhaupt und schon vorher von anderer Seite<sup>2)</sup> bestätigt worden. Brett und Bird<sup>3)</sup> wollen einen Betrag von 3,5 bis 21,0 Proc. Titansäure in der Masse der hessischen Tiegel gefunden haben, der sicher übertrieben ist; Wöhler gelang es überhaupt nicht, diesen Körper darin aufzufinden.

**Französische Tiegel.** Berthier zollt den von Beaufay fabricirten Pariser Tiegeln einen lebhaften Beifall. Sie sind nach ihm eben so feuerfest wie die hessischen, und eben so beständig gegen Temperaturwechsel, und widerstehen dabei der Silberglätte besser. Ihre Masse ist von feinem Korn, etwas Wasser durchlassend, und besteht aus 1 Theil frischem Thon von Andennes und 2 Theilen gröblicher Chamotte aus demselben Thon. Um ihnen eine glattere Oberfläche zu geben, pflegt man sie in- und auswendig mit Schlicker zu schlichten. Ein Stück eines solchen Tiegels einer Temperatur von 150° Wedg. ausgesetzt, bekam eine kupferrothe Farbe, etwas abgerundete Kanten und den Bruch des gemeinen Steinzeugs, aber ohne die Form zu verändern<sup>4)</sup>.

Eine andere Art, nämlich die Tiegel von Saveignies, werden zu Beauvais bei Deyeux fabricirt. Sie sind nach Berthier sauber und schlicht gearbeitet, von dünnem, durchaus gleichem Scherben und feinkörniger, homogener Masse, welche porös genug ist, um eben noch Wasser durchschwitzen zu lassen. Diese Tiegel vertragen Temperaturwechsel gut, ohne zu reissen, und stehen besser im Feuer als die von Beaufay, denn bei 150° Wedg. verlieren sie zwar die scharfen Kanten und werden kupferfarbig, aber sie verwandeln sich nicht in Steinzeug. Nur im Verhalten gegen Flussmittel stehen sie entschieden zurück. Die Masse wird

<sup>1)</sup> Quart.-Journ. Chem. Soc. 1858. — <sup>2)</sup> Kenn Gott, Uebersicht etc. 1856. S. 161. — <sup>3)</sup> Phil. Mag. Bd. V, S. 113. — <sup>4)</sup> Berthier, Traité des Essais T. I, p. 68.

aus feingepulvertem Quarz und Thon zusammengesetzt<sup>1)</sup>. In dem Bericht der Londoner Industrieausstellung von 1851 bemerkt Dufrénoy<sup>2)</sup>: „Deyeux verfertigt zwei Sorten von Tiegeln; die eine mit der Marke A. D zum Schmelzen von Bronze, Kupfer, Gold und Silber. Die anderen mit der Marke Nr. 28 für Gussstahl. Berthier<sup>3)</sup> fand in der Tiegelmasse von:

	Beaufay	Deyeux
Kieselerde . . . .	64,6	72,3
Thonerde . . . .	34,4	19,5
Eisenoxyd . . . .	1,0	3,9
Wasser . . . .	—	1,8
	100,0	97,5

**Belgische Tiegel.** Nach St. Clair Deville sollen die Tiegel von Coste zu Tilleur bei Lüttich bei weitem die vorzüglichsten auf der Industrieausstellung zu Paris gewesen sein. Doch liess sich eine aus dritter Hand von dem Verfasser erhaltene Probe bei einem Versuch leicht zusammenschmelzen.

**Graphittiegel.** Der Graphit ist bekanntlich ein bestimmter allotropischer Zustand des Kohlenstoffs. Er findet sich (abgesehen von der zufälligen Bildung im Hohofen) in verschiedenen Theilen der Welt als Begleiter der primitiven Gesteine. Der Graphit ist bei Abschluss der Luft unveränderlich und unschmelzbar, bei Zutritt der Luft nur bei sehr strengen Hitzgraden brennbar. Dieses Verhalten und die Eigenschaft, der daraus bereiteten Masse eine glänzende, glatte Oberfläche zu ertheilen, welche von schmelzendem Metall nicht benetzt wird und den Angriff von Schlacken und Flussmittel auf den Thon abhält, begründen seine Anwendung in der Schmelztiegelfabrikation. Der Graphit verhält sich sehr fett im Anfühlen, und legt sich beim Reiben zwischen den Fingern an die Haut in einer eigenthümlichen Weise an, wie bei nur wenig anderen Stoffen der Fall, z. B. Schwefelmolybdän und Eisenglimmer. Der natürliche Graphit wechselt sehr in seiner Reinheit und sonstigen Beschaffenheit. Am seltensten kommt zu Bleistiften brauchbarer Graphit vor, der ausgezeichnetste zu Borrowdale in Cumberland, der deswegen sehr hoch im Preise steht. Der Werth dieses Graphits beruht übrigens nicht in seiner Reinheit (s. u.), sondern in seinem Korn und Gefüge; denn der ungleich reinere Ceylon-Graphit ist zu Bleistiften unbrauchbar, und ungleich niedriger im Preise. Zu Bleistiften taugt nur ein derber, feinkörniger Graphit, während zu Schmelztiegeln gerade der mulmige lose Graphit in glimmerartigen Blättern der geeignete ist. Diese letztere Gattung enthält beträchtliche Mengen bis zur Hälfte und mehr ihres Gewichts mineralische Beimengungen, deren Betrag sehr ungleich vertheilt ist, und oft in ein und demselben Handstück ent-

<sup>1)</sup> Berthier, *Traité des Essais* T. I, p. 68. — <sup>2)</sup> Report of the Jury, p. 27. —

<sup>3)</sup> Berthier, *Traité des Essais* T. I, p. 68.

sprechende Schwankungen des specifischen Gewichtes hervorbringt. So fand Karsten in zwei Bruchtheilen eines Stücks Graphit von 8 bis 9 Cubikzoll das specif. Gew. = 2,226 bei 13,10 — und in dem andern = 2,419 bei 14,27 Proc. mineralischen Verunreinigungen. Es gab bei der Analyse der Graphit:

Von	Verbrennungs-		Nach
	Rückstand	Verlust	
1. Ceylon, krystallisirt . . . .	1,2 — 6,0	94,0—98,8	Prinsep <sup>1)</sup>
2. „ „ „ . . . .	3,9	96,1	Knapp <sup>2)</sup>
3. „ etwas gereinigt . . . .	18,5	81,5	Prinsep
4. „ roh . . . . .	37,2	63,8	„
5. Indien, am Himaleh . . . .	28,4	72,6	„
6. Borrowdale in Cumberland	13,3	86,7	Karsten <sup>3)</sup>
7. Schwarzbach, Böhm., 1. Qual.	12,5	87,5	Ragsky <sup>4)</sup>
8. Kaisersberg . . . . .	57,8	42,2	Ferstl <sup>5)</sup>
9. Hafnerluden, Mähren . . .	57,0	43,0	Ragsky
10. Hafnerzell b. Passau, Baiern	58,0	42,0	„
11. „ „ „ „ . . . .	65,1	34,9	Berthier <sup>6)</sup>
12. „ „ „ „ . . . .	52,9	47,1	Knapp

Der unverbrennliche Rückstand bestand nach Denselben aus:

Bei Nr.	6.	9.	10.	11.	7.
Kieselerde . . . . .	4,8	49,2	26,4	41,2	5,1
Thonerde . . . . .	3,5	7,0	25,1	14,7	6,1
Eisenoxyd . . . . .	2,4	0,8	6,5	8,2	1,2
Kalk . . . . .	Spur	—	—	1,0	0,1
Bittererde . . . . .	0,3	—	—	—	—
Manganoxyd . . . . .	0,2	—	—	—	—
Titansäure . . . . .	1,9 (?)	—	—	—	—
	13,1	57,0	58,0	65,1	12,5

Nr. 6 mit Spuren von Chrom, Nr. 11 von Schwefelkies.

Seit den ältesten Zeiten sind die Passauer Tiegel bekannt, deren Feuerbeständigkeit schon Agricola (1494 bis 1555) rühmt.

<sup>1)</sup> Edinburgh. New Philos. Journ. Vol. XII, p. 346. — <sup>2)</sup> Wieck, illustr. Gewerbezeitung. Novb. 1860. — <sup>3)</sup> Archiv f. Bergbau und Hüttenkunde Bd. XII. S. 91. — <sup>4)</sup> Kennigott, Uebersicht etc. S. 119. — <sup>5)</sup> Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt. 1854. S. 869. — <sup>6)</sup> Traité des Essais T. 1, p. 50.

Der bei Passau vorkommende Graphit ersetzt den glimmerartigen Gemengtheil eines eigenthümlichen dort brechenden Gneises, der bis in bedeutende Tiefen durch und durch verwittert und dadurch so aufgelockert ist, dass er gegraben werden kann. Was man in der dortigen Gegend unter Graphit versteht, ist stets ein verwitterter, bald an wahren Graphit sehr armer, bald mehr reicher Gneiss. Im Handel und in der Tiegelfabrikation verwendet man nur Sorten, die hinreichend Graphit enthalten, um die erdigen Beimengungen zu maskiren, so dass das Ganze braunschwarz, meist tief glänzendschwarz aussieht. Die besten Sorten kommen bei Pfaffenreuth (Nr. 12 d. Tab. S. 231) und Leizersberg vor. Jene Beimengungen sind nichts weniger als feuerbeständig und flossen bei den Proben im Feuer zu einer leberbraunen Schlacke zusammen; sie sind daher eine schädliche Beimengung, deren nachtheilige Wirkung durch Zusatz von feuerfestem Thon wieder aufgehoben werden muss. Leider lässt sich der Graphit nicht durch Schlämmen verbessern; eine Probe (Nr. 12 der Tab.) ergab bei einem Versuche etwas über  $\frac{1}{4}$  groben Rückstand in schwarzen glänzenden Blättern und gegen  $\frac{3}{4}$  eines feinen mattgrauen Schlammproducts. Ersterer hinterliess im Porzellanfeuer 34 Proc., letzteres 60 Proc. Schlacke. Die Passauer Tiegel fertigen in Hafnerzell die Firmen „Kaufmann“ und „Kapeller und Söhne“, im Kleinhafnereibetrieb, etwas fabrikmässiger, „Saxinger“. Der rohe Graphit wird zuerst an der Luft und Sonne getrocknet, dann trocken gepocht — wobei man ihn zugleich zu gattiren pflegt — und gesiebt. Nur die letzten 1 bis 2 Proc., welche auf dem Sieb bleiben, werden weggeworfen, das Uebrige mit dem aufgeweichten, geschlammten, feuerfesten Thon versetzt. Man bezog diesen sonst ausschliesslich von Schildorf und Friedberg, sowie von Schwandorf aus dem baierischen und von Stift Göttweig im österreichischen Theil der Umgegend; neuerdings auch von Finzing an der baierischen Donau. Man setzt im Allgemeinen soviel Thon zu (der 4- bis 6mal wohlfeiler ist) als der Graphit verträgt, nämlich  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts. Aus dieser Masse formt man die Tiegel auf der Drehscheibe, die ganz grossen mittelst der „Wusel“, d. h. durch Aufeinanderlegen von wurstförmigen Stücken, die übrigen durch Aufdrehen mit der „Hugl“, d. h. aus einem Thonballen. In beiden Fällen formt der Hafner ohne Kern aus der Hand, die er durch ein Stück nasses Leder schützt. Die geformten Tiegel werden an Sonne und Luft getrocknet, wo sie matt grauschwarz erscheinen, und trocken mit einem glatten Stein polirt, wodurch sie eine tief-schwarze Farbe und hohen Glanz annehmen. Sie werden schliesslich bei sehr schwachem Feuer mit unterdrücktem Luftzug gebrannt, letzteres um das Ausbrennen des Graphits zu verhüten.

Etwas abweichend ist das Verfahren zu Achenrain in Tyrol<sup>1)</sup>, wo man dieselben Materialien, aber mit Zusatz von gepochten Schmelztiegelscherben verarbeitet. Man nimmt 3 Thle. der letzteren auf 1 Thl. Thon

<sup>1)</sup> Bethmann, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 113.

(zu wie viel Graphit ist nicht angegeben). Nachdem die gepochten Ingredienzien gut gemischt und angefeuchtet sind, tritt man die Masse täglich durch und lässt sie inzwischen bedeckt liegen. Nach 8 bis 10 Tagen hat sie die richtige Bindung erlangt und ist zum Formen tauglich. Dazu dienen entweder Formen aus Holz (nach Art der Fig. 76), oder die Drehscheibe, auf welcher man über einen aufgesteckten Kern dreht (wie Fig. 73 und Beschreibung). Formen wendet man bei kleinen dünnwandigen Tiegeln an, die Drehscheibe bei grösseren.

Die Passauertiegel hielten in früherer Zeit, wie die englischen Graphittiegel, 30 Güsse aus, jetzt nur 8 bis 10, die Achenrainer 20 bis 25. Die Abnahme der Güte der Passauertiegel rührt davon her, dass die dortigen Hafner sich nicht zu dem in der letzten Zeit sehr rasch gestiegenen Preise des Graphits (von 14 bis 17 fl. auf 20, 30 ja 40 und 50 fl.) bequemen wollten und daher geringere Sorten nahmen. Sie haben angefangen zur Verbesserung dieser Sorten die Hälfte Ceylongraphit erster Qualität (Nro. 2 der Tab. S. 231) zuzusetzen.

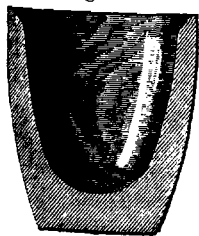
Gute Graphittiegel haben folgende Eigenschaften. Sie ertragen, selbst die ganz grossen Nummern, die grössten und schroffsten Temperaturwechsel, ohne zu reissen; sie lassen sich wiederholt und zwar so oft brauchen, bis sie durch Wegbrennen des Graphits zu schwach geworden sind, um den Griff der Zange und das Gewicht des Metalls zu ertragen. Ihre innere wie äussere Oberfläche muss glatt sein, so dass das Metall sich rein ausgiesst, ohne an den Wänden zu haften. Wenn auch der Graphit oberflächlich wegbrennt, so bleibt er doch innerhalb des Scherbens durch den Thon gegen den Angriff des Sauerstoffs geschützt. Dem ungeachtet werden solche Tiegel, wenn sie sehr lange einer strengen Hitze ausgesetzt werden, vom Graphit entblöst, und der Thon an diesen Stellen verschlackt. Man pflegt sie zuweilen äusserlich dadurch zu schützen, dass man sie in einen mit etwas Borax versetzten Thonschlicker eintaucht.

Vor einigen Jahren hatte man Gelegenheit, im Laboratorium des Verfassers bei einer Reihe von Schmelzungen grosse Graphittiegel von 40 bis 60 Pfund zu probiren, wobei jeder mehrere Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt war, welche hinreicht, Nickel pfundweise zu schmelzen. Einige verhielten sich ganz schlecht, andere, obgleich mit keinem Ueberzug versehen, vortrefflich, ein Unterschied, der sich aus der Unreinheit des Graphits hinlänglich erklärt. Die Graphittiegel der Patent Plumbago Crucible Compagnie zu London waren von sehr guter

Qualität und standen (bei Versuchen über die künstliche Bildung von Silicaten) bei sehr hohen Temperaturen. Diesem Urtheil schliesst sich Henry mit dem seinigen in der Prüfungscommission der Industrierausstellung von 1851 an. Auch die Graphittiegel von Lorenz Kapeller und Sohn von Passau erwiesen sich von ähnlich guter Qualität.

Die Abbildung, Fig. 77, giebt den Durch-

Fig. 77.



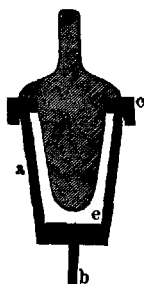
schnitt eines Graphittiegels für Zinnprobiren von Juleff von Redruth.

**Specksteintiegel.** Die Eigenschaft des Specksteines, dem Feuer zu widerstehen, ohne in der stärksten Hitze zu schwinden, zu bersten oder zu schmelzen, vielmehr stark zu erhärten, hat die Anwendung dieses Minerals zu Tiegeln veranlasst, welche anfangen Eingang zu finden, da sie unter andern auch von Säuren nicht angegriffen werden. In strenger Weissglühhitze geht der Speckstein übrigens in Fluss und verwandelt sich in eine glasartige Masse. Er findet sich in der Nähe von Wunsiedel in Oberfranken zu Göpfersgrün, in Schweden, Finnland, Nordamerika, Schottland; er besteht aus 60 bis 66 Proc. Kieselerde, 28 bis 33 Proc. Bittererde, 5 bis 15 Proc. Wasser, welches oft ganz fehlt, nebst etwas Eisenoxyd und Thonerde.

Vor der Verarbeitung glüht man die Specksteinstücke in der Muffel bei der Kirschrothglühhitze aus, worauf er sich bequem dreheln und schneiden lässt.

**Schmelztiegelformen.** Um Tiegel aus der Form statt aus freier Hand zu fertigen, dient die Vorrichtung Fig. 78. In die eiserne blumentopfförmige Hülse *a* passt von unten ein Kolben mit der Kolbenstange *b* zum Ausstossen des fertigen Tiegels, und von oben durch den Deckel *c* der Kern *d*, welcher zugleich mit einer Flantsche auf diesen letztern aufsitzt.

Fig. 78.



Die Form kommt auf einen höheren Untersatz zu stehen, in welchem ein Loch zur Aufnahme von *b* angebracht ist. Wenn man nun in die geöffnete Form die Tiegelmasse einträgt, dann den Deckel und Kern einsetzt und letzteren mit dem Hammer eintreibt, so füllt dieselbe den Raum *e* in Tiegelform aus, während der Ueberschuss unter dem Deckel *c* austritt. Zuletzt treibt man den in *e* geformten Tiegel mit der Spindel und dem Kolben aus, macht den Ausguss daran und lässt trocknen.

Die Tiegelpresse von Pérard und Berchmanns giebt den formenden Theilen die richtige Führung, bringt den erforderlichen Druck durch Hebel oder Schraube hervor und soll besonders das Auslösen der fertigen Tiegel erleichtern. Die Fig. 81 stellt eine solche für tiefe cylinderförmige Tiegel vor. *A* ist ein als Tiegelform dienender Cylinder, dessen Boden lediglich eine bewegliche Platte *o*, welche auf der Platte *n* der Säule *N* aufliegt, die der Form mittelst eines charnierartig beweglichen Ringes *q* als Fundament dient. Dieser Ring hat sein Schloss in *P*; ist er geschlossen, so ruht der Cylinder *A* durch seine Vermittelung auf der Säule *N*; wird der Ring geöffnet und ausgerückt, so verliert *A* seine Unterstützung und kann über *N* herabgleiten. Um einen Tiegel zu formen, hebt man den Presskolben *B* mittelst der Schraube *D* auf, bringt hinreichend Thonmasse in *A* und treibt den Presskolben mittelst dieser



Schraube nieder. Die Bewegung dieser Schraube geschieht entweder von Hand mittelst des Hebels *L* oder durch Maschinenkraft durch die Triebe *MGEFHK*. Indem man mittelst des Zuges *e* nach Belieben bald *F* bald *G* ausser Angriff mit *E* setzt, wird die Richtung der Bewegung geändert, so dass die Schraubenspindel *Dd* und der daran befestigte Kern *C* sich hebt oder senkt. Der Druck giebt dem Tiegel die Form des Raums *a* und gehörige Dichtigkeit, während der überflüssige Thon bei *i* durch einen Ausschnitt in dem Ring *B* herausquillt. Man hebt nun den Kolben wieder auf, wobei das Ventil *c'* die Bildung einer Luftleere verhindert, entfernt den Ring *p* und lässt den Cylinder *a* niedergehen, worauf der Tiegel frei auf der Platte *o* stehen bleibt.

Eine sehr brauchbare Form, um sich ganz kleine Tiegel im Laboratorium selbst zu fertigen, ist in Schweden gebräuchlich, und mit einigen Verbesserungen, wie sie im Laboratorium des Verfassers die Erfahrung an die Hand gegeben, in Fig. 79 im senkrechten und Fig. 80 im Querschnitt in  $\frac{1}{3}$  der natürlichen Grösse wiedergegeben. Der bronzene,

Fig. 81.

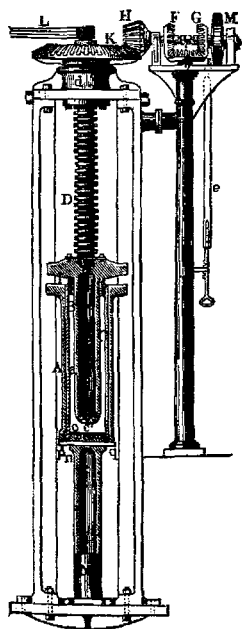


Fig. 79.

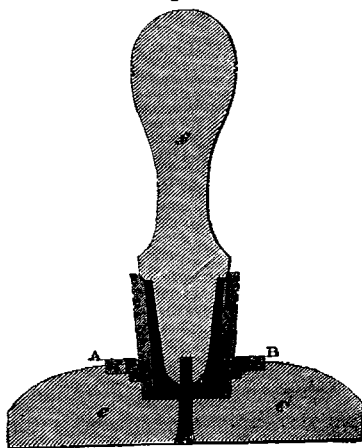
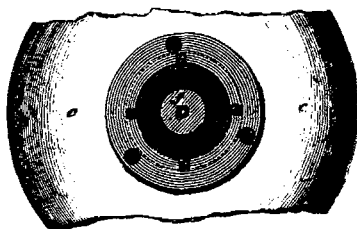


Fig. 80.



an beiden Enden offene Hohlkegel *aa* ist durch zwei kurze gegenüberstehende Zapfen *bb* mit dem runden Holzblock *cc* durch einen Bajonettschluss verbunden, so dass er befestigt und ebenso leicht herausgenom-

men werden kann. Der mit drei Schrauben an diesem Holzblock *cc* befestigte Messingring *dd*, welcher die beiden Zapfen *bb* niederhält, ist mit zwei Ausschnitten *ee* versehen; dreht man daher *a* so, dass diese Ausschnitte auf die Zapfen treffen, so kann *aa* herausgehoben werden. Den Boden von *aa* bildet eine Bronzescheibe mit einem Loch *h* in der Mitte, welches durch den Holzblock *cc* hindurchgeht. Der Holzgriff *f* ist an dem unteren Ende mit einem Dorn *g* versehen, welcher in die Oeffnungen *h* passt und so die Senkrechtführung vermittelt. Die innere Oberfläche von

Fig. 82.



*a* wird leicht mit Oel abgerieben, ebenso die äussere Oberfläche des als Kern dienenden Endes von *f*. Wenn man nun in *aa* hinreichend Thon bringt, dann den Kern *f* einsetzt und unter langsamem Drehen niedertreibt, so wird sich der Thon nach der Form ausbreiten und der Ueberschuss über den Rand herausquellen; alsdann zieht man *f* zurück und setzt einen zweiten ähnlichen Kern *f'* ohne Dorn (Fig. 82 in der Ansicht) ein, nachdem man zuvor in den halb vollendeten Tiegel ein Stückchen Thon geworfen hat.

Indem man nun *f'* antreibt, schliesst sich die anfangs von dem Dorn *g* gebildete Oeffnung, während der überschüssige Thon aus dem Ausschnitt *i* hervorquillt. Am besten bereitet man die Masse aus 2 Raumtheilen frischem und 1 Raumtheil gebranntem Thon. Die Tiegel werden vor dem Gebrauch erst in der Muffel gebrannt.

**Kohlenfutter.** Beim Schmelzen von Substanzen, die den Tiegel angreifen, oder bei Reductionen von kleineren Mengen Metall, welche gesammelt und gewogen werden müssen, wie z. B. beim Probiren von Eisen-erzen, wo man nur mit 10 Gran Substanz operirt, füttert man sehr zweckmässig die Tiegel mit Kohle. Die geringste Menge Eisen, welche in einem solchen Kohlenfutter haften bleibt, kann leicht durch Ausschaben und Ausziehen mit dem Magnet gesammelt werden. Sehr schwer reducirbare Oxyde, wie z. B. Manganoxyd, würden die Wände des Tiegels längst zerfressen, ehe sie in metallischen Zustand übergehen, wenn man nicht durch das Kohlenfutter ihre Berührung mit der Thonoberfläche hinderte. In einem solchen mit Kohle gefütterten Tiegel wird bei höheren Temperaturen die Atmosphäre stets eine reducirende sein, weil sie stets Kohlenoxyd enthalten wird. Ja, wenn das Futter stark genug aufgetragen ist, so ist es oft unnöthig, das reducirende Oxyd vorher mit Kohle zu mischen. Ein solches Futter wird auch dazu beitragen, dass der Tiegel noch im Feuer steht, wenn seine Wände schon zu erweichen beginnen. — Die Kohlen-substanz kann auf folgende Weise beschafft werden: Bei ganz kleinen Tiegeln macht man Holzkohlenpulver mit Gummiwasser, Stärke, Leim oder Syrup an und drückt diese Masse in den Tiegel ein, so dass er davon vollständig ausgefüllt wird. Nach dem Trocknen bohrt man mit einem

Bohrer von Bronze, Fig. 83, die Höhlung aus und glättet sie mit einem Dorn, Fig. 84. Der Tiegel erscheint dann im Durchschnitt wie Fig. 85.

Fig. 84. Fig. 83.

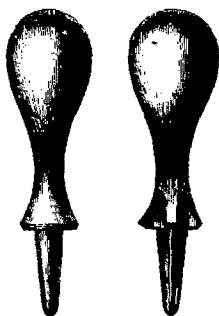


Fig. 85.



Immer sollte sich der Durchmesser der Ausbohrung nach unten regelmässig verengern, damit sich das Geschmolzene zu einem geschlossenen Kern sammelt. Kienruss würde sich zum Ausfüttern am besten eignen, aber er findet sich im Handel häufig mit schwefelsauren Salzen verunreinigt. Statt des Kohlenfutters wendet man auch kleine aus der Kohle eines dichten Holzes, wie Buchs- oder Ebenholz, gedrehte Tiegel an. Grosse Tiegel können mit derselben Mischung wie die kleinen gefüttert werden, doch ist für diese eine Mischung von gepulvertem Anthracit oder Kohle aus Gasretorten mit Gastheer vorzuziehen. Man kann das Futter aus dieser Mischung zuerst für sich formen, sorgfältig trocknen und in einer eisernen Büchse mit gut schliessendem Deckel in der Rothglühhitze brennen, und erhält so eine Art Kohlentiegel, den man in der geschlossenen Büchse erkalten lässt.

Er wird dann bei der jedesmaligen Benutzung in einen passenden Thontiegel eingesetzt. Wenn der innere Tiegel aus Gasretortenkohle gemacht wird, so erhält man nach dem Brennen eine sehr feste, klingende Masse.

Die Kohlentiegel für Deville's Ofen (S. 240) werden im Futter einer Drehbank aus Gasretortenkohle gedreht. Sie müssen genau cylindrisch und für jede Weite niemals höher als 4 Zoll sein, einschliesslich des Bodens, weil die Zone der höchsten Temperatur in Deville's Ofen die Höhe von 3 Zoll nur wenig überschreitet. Man kann diese Tiegel, wenigstens den unteren Theil, von Schwefel, Eisen, Kieselerde und Thonerde reinigen, wenn man sie in einen irdenen Tiegel einsetzt und durch den Boden des letzteren einen Strom von Chlor leitet. Die Kohlentiegel verlieren bei dieser Behandlung oft stark an Gewicht, behalten jedoch ihre ganze Festigkeit. Beim Gebrauch setzt man die mit einem Deckel derselben Kohle bedeckten Kohlentiegel in einen etwas weiteren, ebenfalls bedeckten Thontiegel, und füllt den Zwischenraum oben und an der Seite mit scharf ausgeglühter Thonerde aus. In dieser Bettung ist der Kohlentiegel vollkommen geschützt, auch dann noch, wenn der Thontiegel abschmilzt.

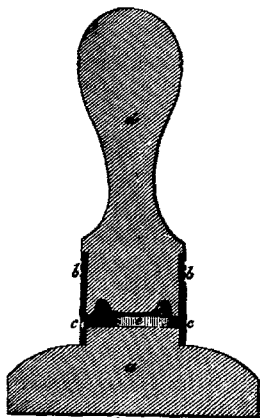
**Kalktiegel.** Man wählt dazu einen gelind hydraulischen Kalkstein, woraus man kleine Quader von 3 oder 4 Zoll Seite und 4 bis 5 Zoll Höhe schneidet, deren Kanten man abrundet und nach Bedürfniss aushöhlt. Diese Tiegel bedürfen dann keines besonderen Untersatzes. Für sehr strengflüssige Stoffe bedient man sich eines einzigen Tiegels dieser Art von  $\frac{3}{4}$  bis  $\frac{5}{4}$  Zoll Weite und  $\frac{5}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll Wandstärke, welche

am Boden bis zu etwas mehr als 2 Zoll anschwillt. In anderen Fällen setzt man zwei Kalkiegel in einander.

**Thonerdetiegel** bereitet man sich aus einer Mischung von frisch gefällter, ausgeglühter Thonerde. Deville zieht die durch Ammoniak bei niederen Temperaturen gefällte Thonerde vor, weil sie plastischer ist und weniger Knollen enthält; statt ausgeglühter Thonerde bedient er sich eines Gemischs von gleichen Theilen Thonerde und fein geriebenem Marmor, welche zusammen geglüht eine durchscheinende Masse bilden, etwa wie getrockneter Kleister. Von gleichen Theilen reiner geglühter Thonerde und solchem geglühten Thonerdekalk erhält man Tiegel, die bei der Schmelzhitze des Platins etwas erweichen, aber sonst eine grosse Festigkeit erlangen. Für besonders hohe Hitzgrade soll man etwas weniger Thonerdekalk, aber doch immer so viel nehmen, als einem Kalkgehalt der Mischung von 5 bis 10 Proc. Kalk entspricht. Nach Deville stehen die Thonerdetiegel, einmal gebrannt, jeder Probe, jedem Temperaturwechsel und jedem Stoff, und lassen sich sogar ohne Schaden mit Natrium erhitzen.

Für viele Zwecke müssen die Tiegel mit einem Deckel versehen sein. Scherben von einem zerbrochenen Tiegel oder Bruchstücke von dünnen

Fig. 86.



feuerfesten Steinen genügen vollkommen. Sonst verfertigt man sich Deckel aus Tiegelmasse, indem man einen Kuchen auswalzt und daraus runde Platten aussticht. Für ganz kleine Tiegel, wie sie in der Vorrichtung, Fig. 79, gemacht werden, bedient man sich ebenfalls einer Form, wie sie die Abbildung, Fig. 86, zeigt. Sie besteht aus dem Holzblock *a* und dem hölzernen Stempel *d*. Sie treffen innerhalb der messingenen Hülse *b* in einem Abstand zusammen, welcher die Stärke des Deckels bestimmt; die äussere Fläche des Deckels wird von *a* und die innere Fläche von *d* geformt. Durch die Oeffnungen *c* in dem Ring *bb* tritt der überschüssige Thon aus.

Es ist in der Regel nothwendig, die Tiegel in den Windöfen 2 oder 3 Zoll über dem Rost aufzustellen. Man hat dazu eigene Untersätze, aber jedes zugehauene Stück eines feuerfesten Steins thut denselben Dienst.

**Tiegelzangen.** Die Abbildungen, Fig. 87 bis 90, sind nach Photographien von eisernen Tiegelzangen gestochen. Die Zange, Fig. 90, braucht man zu kleinen Tiegeln. Fig. 87 ist die Zange der Kupferprobirer in Cornwall mit rechtwinkligen Enden; Fig. 88 für verschiedene Tiegel, ist bei den sehr langen Hebeln mit Vorsicht zu handhaben, damit die Tiegel nicht ausbrechen. Fig. 89, Zange für schwere Tiegel zu Messingguss und dergleichen. Wenn man mit dieser Zange volle Tiegel aus dem

Feuer hebt, so ist es zweckmässig, sie durch Aufschieben eines Ringes über die Griffe zu schliessen, damit der Tiegel festsetzt.

Fig. 90.



Fig. 87.



Fig. 88.

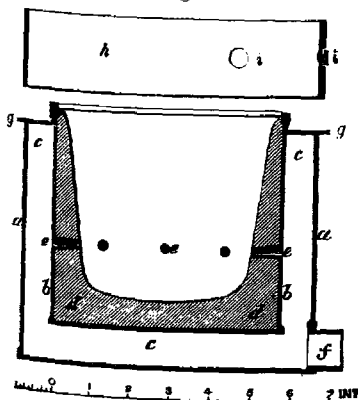


Fig. 89.



**Sefström'scher Ofen.** Dieser Ofen, den man dem bekannten schwedischen Metallurgen verdankt, ist vortrefflich, um rasch hohe Hitzgrade zu erzeugen, dabei tragbar, und mit wenig Mitteln herzustellen.

Fig. 91.



Die Fig. 91 giebt den Durchschnitt eines solchen Ofens für kleinere Tiegel. Er ist etwa von der Grösse eines Huts, aus Eisen, und besteht aus zwei Cylindern von Eisenblech, einem inneren *bb* und einem äusseren *aa*. Bei *f* tritt der Wind aus einem Gebläse in den äusseren, der sonst überall geschlossen ist. Der innere ist mit einem Beschlag *d* aus feuerfestem Thon ausgekleidet; er ist oben offen und an dem unteren Theil der Seitenwand mit 8 Oeffnungen *ee* versehen. Der eingeblasene Wind erfüllt zunächst den Zwischenraum *c* und bläst von da

unter gleichmässigem Druck durch die 8 Oeffnungen *e, e, e . . .* in den inneren Ofen.

Auf die ringförmige Eisenplatte *gg*, welche den letzteren an seiner Stelle festhält, kann der eiserne Ring *h* aufgesetzt werden, um einen Vorrath von Kohle aufzuhäufen. Dieser Ring ist aus einem Blechstreifen gebogen, der durch die Oeffnungen *ii* in dem einen und einem entsprechenden Knopf an dem andern Ende seinen Schluss erhält; er kann enger und weiter gestellt werden, letzteres, um ihn über den Ofen herab zu streifen, so lange man diesen nicht braucht. Es versteht sich von selbst, dass diese Oefen von beliebiger Grösse können angefertigt werden.

**Devil's Gebläse-Ofen.** Noch viel höhere Temperaturen lassen sich in dem Ofen hervorbringen, welchen Deville<sup>1)</sup> zum Schmelzen des Platins construirt hat, Fig. 92 und 93. Auf den Füßen *dd* ruht der

Fig. 92.

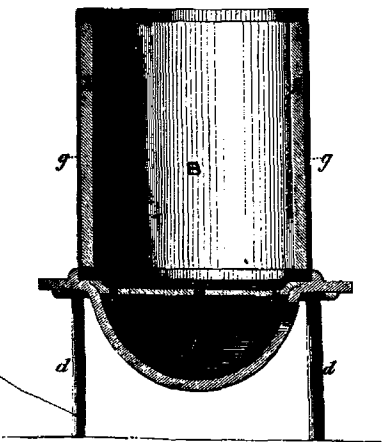
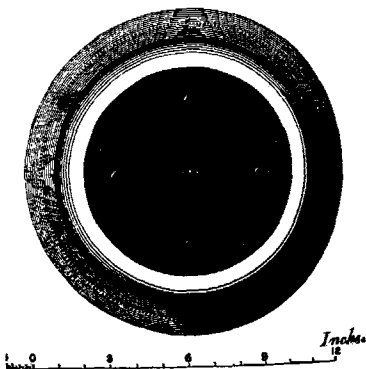


Fig. 93.



mit der Platte *a* bedeckte gusseiserne Kessel *A*. Der Kessel hat eine runde Oeffnung *b* in der Seite, die Platte 16 kleinere *cc* in gleichem Abstände vom Mittelpunkt. *B* ist ein am oberen und unteren Ende mit den Ringen *e* und *f* verstärkter Cylinder von Eisenblech, welcher auf die Dicke dieser Ringe mit feuerfestem Thon beschlagen ist. Der Wind tritt bei *b* in den Kessel *A* und von da durch die 16 Oeffnungen *c* in den Cylinder *B*. Der Tiegel befindet sich im Centrum auf einem Untersatz. Am besten speist man den Ofen mit nussgrossen Kokes von irgend einer nicht backenden Steinkohle desselben Kornes; Deville bediente sich der von Charleroi. Man trägt zuerst glühende Holzkohlen 2 bis 3 Zoll hoch, und dann die Kokes ein. Die Construction dieses Ofens geht darauf hinaus, eine höchst intensive Hitze in einer Zone von der ganzen Breite des Ofens, aber nur

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XLVI, p. 190.

geringer Höhe vom Boden zu erzeugen. Bei dieser intensiven Hitze, welche Deville die Blauglühhitze nennt, schmelzen thönerne Tiegel vollständig wie Glas. Man bedient sich daher solcher von Kohle, Kalk oder Thonerde.

**Feuerfeste Steine.** Das Meiste, was im Vorhergehenden über Feuerfestigkeit und über Thonschmelztiegel gesagt wurde, gilt auch für die feuerfesten Steine, welche im Allgemeinen folgenden Anforderungen genügen müssen. 1. Sie dürfen in hohen und lange anhaltenden Hitzgraden nicht erweichen; 2. sie müssen starken Abwechselungen der Temperatur widerstehen; 3. hinreichend fest sein, um einen starken Druck auszuhalten, und 4. bis zu einem gewissen Grad dem Angriff von eisenoxydulreichen Schlacken und ähnlichen als Flussmittel wirkenden Substanzen widerstehen.

In England verwendet man an vielen Orten den Thon der Steinkohlenformation für feuerfeste Steine; sie besitzen eine blasse, bräunlichgelbe Farbe und sind zuweilen mit schwarzen Punkten besprengt, welche wahrscheinlich von Schwefelkieskörnern herrühren. Die besten sind die aus Stourbridgethon mit der Marke Cowen, und die aus der Fabrik von Sprot in Garnkirk (Schottland). Man bezahlt in Deutschland das Tausend englischer Steine (von 10 Zoll, 5 Zoll und  $2\frac{1}{2}$  Zoll) mit 34 bis 36, selbst 66 Thalern.

In Schottland findet ein ausgedehnter Bergbau auf den Schieferthon der Kohlenformation statt, so zu Gartsherrie (vergl. die Analyse Nr. 51 der Tabelle auf Seite 219) und zu Garnkirk. An diesem Orte findet sich der feuerfeste Schieferthon unter dem Kohlensandstein in Wechsellagerung mit den Steinkohlen- und Kohleneisensteinflötzen in Bänken von 3 bis 6 Fuss Mächtigkeit, und wird durch systematischen Tiefbau durch förmliche Schrämm- und Schiessarbeit gewonnen. Der geförderte Schieferthon bleibt 2 bis 3 Jahre in 15 bis 20 Fuss hohen Halden an der Luft zum „Faulen“ d. h. zum Verwittern liegen. Er zerfällt in vollständiger Verwitterung des Schwefelkieses unter Aufschwellen durch Aufnahme von Wasser zu einem Pulver, welches sich mit der Hand ballen lässt. Man klaubt aus dem reifgewordenen Thon die zu sandigen oder durch Eisenoxyd aus Schwefelkies verunreinigten Stücke aus, quetscht ihn unter stehenden Steinen, wirft ihn durch feine Drahtsiebe und bearbeitet das Durchgegangene in der Thonschneidemaschine. Die Steine werden aus dieser Masse theils mit der Hand, theils mit Maschinen geformt. Gurlt<sup>1)</sup>, dem wir diese Nachrichten entnehmen, giebt keinerlei Auskunft über den Versatz des Thons, der doch ohne Zweifel stattfindet. — Die Brennöfen sind mit Feuerungen an den gegenüberliegenden schmalen Seiten versehen und fassen 20000 Ziegel; ein Brand braucht 2 Mann und 8 bis 10 Tage Zeit.

Brogniart<sup>2)</sup> erwähnt mehrere Sorten französischer feuerfester Steine

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenmänn. Zeitung. Nr. 4. 1855. — <sup>2)</sup> Brogniart, *Traité des Arts céramiques* T. I, p. 341.

von vorzüglicher Qualität, nämlich die von Deyeux in Mouchy bei St. Eloy (Dep. Oise), dann die von Septville bei Provins und die von Saint Vallier bei Oriol. Nach seiner Angabe standen diese Steine in der höchsten Hitze der Porzellanöfen von Sèvres, in welcher die Steine von Staffordshire durchaus erweichten. Einige Analysen von feuerfesten Steinen mögen hier eine Stelle finden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	durch Percy	Richardson <sup>1)</sup>	Napier <sup>2)</sup>			Berthier <sup>3)</sup>	
Kieselerde . .	63,09	84,65	88,1	84,0	88,43	69,3	77,6
Thonerde . .	29,09	8,85	4,5	14,1	6,90	28,5	19,0
Kalk . . . .	0,42	1,90	1,2	0,7	3,40	—	—
Bittererde . .	0,66	0,35	—	—	Spur	—	2,8
Eisenoxyd . .	2,88	4,25	6,1	0,5	1,50	2,0	0,3
Kali . . . .	1,92	—	—	—	—	—	—
Natron . . .	0,31	—	—	—	—	—	—
Titansäure . .	2,21	—	—	—	—	—	—
	100,58	100,00	99,9	99,3	100,23	99,8	99,7

Nr. 1. Mit ganz besonderer Sorgfalt angestellte Analyse, Thon von Dowlais.

Nr. 2. Thon von Windsor, welcher aus 70 Proc. Sand und 30 Proc. Thon besteht.

Nr. 3. Thon von Flintshire; diese Steine werden in den Kupferhütten von Wales in Öfen gebraucht, wo sie grossen Hitzgraden, aber keinen geschmolzenen Producten ausgesetzt sind.

Nr. 4. Von Lysnewydd in Süd-Wales.

Nr. 5. Von Pembroke in Kupferhütten gebraucht.

Nr. 6. Von Creusot in Frankreich zu Hohöfen.

Nr. 7. Von Provins ebendasselbst für Flammöfen.

So wenig wie die Schmelztiegel werden die feuerfesten Steine allein aus frischem Thon gebrannt; ein Zusatz zu dem letzteren ist bei den Steinen noch unentbehrlicher, weil die Schwindung bei den starken Dimensionen derselben sonst ungleich verlaufen und Schaden verursachen würde. Wenn der dem Thon zugesetzte Versatz bei Schmelztiegeln für die Güte entscheidend ist, so ist er es ebenso bei den feuerfesten Steinen. Man hat im Allgemeinen zweierlei Zusätze: Sand und gebrannten Thon oder Chamotte.

Der Sand soll reiner Quarzsand, möglichst frei von fremden Beimischungen und für sich feuerfest sein. Je nach der Bindekraft des Thons

<sup>1)</sup> Knapp's Technologie, engl. Uebersetzung Bd. II, S. 481. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [4.] T. IV, p. 348. — <sup>3)</sup> Traité des Essais T. I, p. 67.



kann man mehr oder weniger nehmen, da aber der Sand ungleich wohlfeiler als der Thon ist, so sind die Fabrikanten geneigt, weit eher zuviel als zu wenig Sand zuzusetzen, oft so viel, als der Thon zu binden vermag, bis zu 3 und 4 Thle. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass der Sand den Stein mürbe macht, und bei ganz strenger Hitze mit dem Thon zu schmelzen anfängt. Sand ist daher nur für gewisse Umstände ein guter Zusatz, er kann einen erweichenden Stein liefern und bei zu starkem Betrag den Stein mürbe und zerreiblich machen, so dass er der Abnutzung durch die Feuerwerkzeuge erliegt und dem Einschlucken von Dämpfen, die seinen Bestand gefährden, allzu zugänglich ist.

Der Versatz mit Chamotte ist daher in den meisten Fällen vorzuziehen, nur muss sie nicht zu fein, sondern vom Korn eines gröberen Sandes, oder aus feiner und sandgrober gemischt sein. Es kommt viel darauf an, dass der Thon zu Chamotte möglichst scharf gebrannt wird, und es sollte dies in der Regel bei einem Hitzgrade geschehen, der höher ist, als der höchste, welchen der feuerfeste Stein später auszuhalten hat. Aus diesem Grunde geben die Scherben von Porzellankapseln eine so vorzügliche Chamotte, die durch nichts Aehnliches ersetzt werden kann; denn sie bestehen ebenfalls aus Chamottemasse, also aus einem Antheil Thon, der das Porzellanfeuer wiederholt durchgemacht und die äusserste Schwindung erreicht hat. Die Erfahrung hat vollkommen erwiesen, dass Steine aus mittelmässigem Thon aber guter Chamotte desselben Thons ungleich besser stehen, als Steine von bestem Thon aber schlechter Chamotte oder Sand, zumal wenn einer andern wichtigen Anforderung genügt, und der fertige Stein gut, d. h. bei einer Temperatur gebrannt ist, die dem höchsten Hitzgrad seiner künftigen Bestimmung beiläufig gleichkommt. — Die Steine, die man z. B. seit lange in Nymphenburg bei München fertigt, bestanden bis vor einiger Zeit aus dem ziemlich mittelmässigen feuerfesten Thon von Hausen in Niederbayern. Demungeachtet sind sie von so hoher Qualität, dass sie trotz mehrfacher Concurrenz mit 250 Fl. das Tausend bezahlt wurden. Das feuerfeste Futter eines Porzellanofens (nicht der Schüre) aus solchen Steinen hat, kleine Reparaturen abgerechnet, über achtzig Jahre gestanden. Sie sind sehr klingend, dicht, schwer und äusserst schwierig zu verhauen. Man setzt sie aus 7 Thln. gepochten Kapselscherben und 5 Thln. gemahlenem frischen Thon zusammen und brennt sie bei einer bis zur beginnenden Weissglühhitze steigenden Temperatur.

**Feuerfeste Dinasteine.** Ein sehr merkwürdiges Fabrikat sind die seit 1822 durch Young aufgekommenen sogenannten „Dinasteine“. Er giebt davon folgende Nachricht. Das Rohmaterial findet sich bei den Dinafelsen im Vale of Neath (Glamorganshire) auf dem dortigen Kalkstein in Gestalt einer mehr oder weniger sandartig verwitterten Felsart. Schon vor vierzig Jahren hat man diesen Sand zu Cement und Reparaturen in den Kupferöfen verwendet und so vorzüglich gefunden, dass man sehr bald darnach getrachtet hat, feuerfeste Steine daraus zu

bereiten, was erst nach wiederholten Fehlversuchen gelang. Die Dinasteine sollten zu Feuerungen, Gewölben, Seitenwänden und Feuerbrücken, zu den untern Theil der Kamine, kurz da vorzugsweise gebraucht werden, wo der Angriff des Feuers von erster Hand ist.

Das Material, wie nachstehende zwei Analysen von Proben von obigem (1) und einem andern benachbarten Fundort (2) erweisen, ist fast reine Kieselerde, obwohl es gewöhnlich als Thon angesprochen wird.

	Kieselerde	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Alkali	Wasser
1.	98,31	0,72	0,18	0,22	0,14	0,35
2.	96,73	1,39	0,48	0,19	0,20	0,50

Man knirscht diesen Sand zwischen Eisenwalzen, siebt und mischt ihn mit Wasser unter Zusatz von ganz wenig Kalk (etwa 1 Proc). Die Masse ist so wenig plastisch, dass sie nur durch die Presse geformt und selbst nach dem Formen nicht frei an den Trockenplatz getragen werden kann. Erst beim Brennen erhalten die Steine durch den Kalk eine hinreichende Bindung. Man brennt 30000 Stück in einem stehenden Ofen bei 40 Tonnen Kohle in 7 Tagen. Die Dinasteine erscheinen auf dem grobkörnigen Bruch aus weissen Quarzkörnern durch eine gelbbraunliche Masse zusammengekittet, die aus der Einwirkung des Kalks auf jene entstanden ist. Sie haben die Eigenthümlichkeit, im Feuer statt zu schwinden etwas aufzuschwellen. Sie geben aus diesem Grunde einen dichtschiessenden Mauerverband, aber ihrer quarzigen Beschaffenheit wegen können sie der Einwirkung von oxydreichen Schlacken keinen Widerstand leisten.

Es ist selbstverständlich, dass feuerfeste Steine jeder Art niemals mit gewöhnlichem Mörtel, sondern stets mit der frischen feuerfesten Masse (Cement) gemauert werden, woraus sie selbst bestehen.

**Feuerfeste Sandsteine und Formsand.** Sand und Sandsteine finden häufige Anwendung in der Metallurgie. Eine Probe von Sand von Britonferry (1.) und eine andere von Swansea (2.) ergaben:

	Kiesel- erde	Thon- erde	Eisen- oxyd	Kalk	Bitter- erde	Kohlensäure und Feuchtigkeit
W. Weston 1.	87,87	2,13	2,72	3,79	0,21	2,60
Le Play 2.	86,00	1,60	1,20	5,70	0,80	4,50

Der Kalkgehalt hat ohne Zweifel die wichtige Bestimmung, die Sandtheilchen im Feuer zusammenzukitten. — Kampmann fand in verschiedenen zum Formen dienenden Sandarten und zwar 1. in Sand aus der Fabrik von Freund in Charlottenburg, 2. Sand in Paris für Bronzeguss angewendet, 3. Sand von Manchester, 4. Sand aus der Anstalt von Lagna bei Stromberg:

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde . . . . .	92,08	91,91	92,91	90,62
Eisenoxyd . . . . .	2,50	2,18	1,25	2,71
Thonerde . . . . .	5,41	5,68	5,85	6,67
Kalk . . . . .	Spur	0,41	Spur	Spur
	99,99	100,18	100,01	100,00

Man soll nach Kampmann nach Anleitung dieser Analysen einen guten brauchbaren Formsand erhalten, wenn man 93 Gew.-Thle. feinen Quarzsand mit 2 Gew.-Thln. englischen Ocker und 5 Thln. möglichst kalkfreiem Thon mengt. — In dem einer Probe feinen Eisenguss von der Hütte des Grafen Stollberg-Wernigerode zu Ilsenburg (Harz) anhängenden Sand fand J. Spiller im Laboratorium des Verfassers:

Kieselerde	Thonerde	Eisenoxyd	Kupferoxyd	Magnesia	Kali
79,02	13,72	2,40	Spur	0,71	4,58

Der fragliche Sand ist zu gleichen Theilen aus einem thonigen Sand, aus einem Diluvialsand und aus Sandsteinsand zusammengemengt; die beiden ersteren im gebrannten Zustand. Das Gemenge wird in einer Tonne mit eisernen Kugeln feingemahlen und durch Wolle zum feinsten Staub abgebeutelt. — In Birmingham befindet sich ein Bruch von Sandsteinen in der Nähe des Gottesackers, der ebenfalls als Material eines guten Formsandes geschätzt wird.

Von den verschiedenen natürlichen Bruchsteinen, welche im Hüttenwesen als feuerfeste Materialien gebraucht werden, wird an der betreffenden Stelle bei Gelegenheit ihrer Anwendung die Rede sein.

## SPECIELLE METALLURGIE.

---

### K u p f e r.

**Physikalische Eigenschaften.** Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe vor allen anderen Metallen ausgezeichnet (nur gewisse Titanverbindungen, welche in den Hohöfen vorkommen, besitzen eine ähnliche Farbe) und einer hohen Politur fähig. Es krystallisirt im regulären System, und schießt nach der Schmelzung zuweilen in massiven Octaëdern, zuweilen in Skeletten dieser Form oder tannenbaumähnlichen Gebilden, oft in erheblicher Grösse an. Das Kupfer besitzt einen hohen Grad von Dehnbarkeit und lässt sich dadurch leicht zu Blech und Draht verarbeiten. Kalt gehämmert oder gewalzt wird es hart und nimmt seine Weichheit erst durch Ausglühen wieder an; dabei ist es ohne Einfluss, ob das Kupfer bei diesem Anlassen rasch oder langsam abgekühlt wird. Auch die Zähigkeit des Kupfers ist bedeutend. Nach Sickingen trägt ein Kupferdraht<sup>1)</sup> von 0,00216 Durchmesser ein Gewicht von 151 Kilogramm, ohne zu reissen, nach Berthier riss ein Draht von 0,002 Durchmesser schon bei einer Belastung von 137,4 Klgr. Solche Bestimmungen haben jedoch wenig Werth, wenn sie nicht mit genauen Angaben über Temperatur, Reinheit und Gewinnung begleitet sind. Die specifische Wärme des Kupfers ist 0,09515 zwischen 0° und 100°C. (Regnault). Ueber die Ausdehnung des Kupfers stimmen die Angaben nicht ganz überein. Nach Troughton ist die lineare Ausdehnung für 1° C. 0,000019188. — Was das Verhalten in der Hitze betrifft, so schmilzt das Kupfer bei einer Temperatur, welche niedriger ist, als der Schmelzpunkt des Goldes und höher als der des Silbers, zwischen 1000°C. und 1200°C. nach Pouillet's Bestimmungen, bei 1207°C. nach Guyton de Morveau, bei 1398 nach Daniell. Nach Minary entspricht die Gesamtwärme des geschmolzenen Kupfers im geringsten Fall 139 W.-E.

---

<sup>1)</sup> Berzelius, *Traité de Chim.* T. II, p. 519. 1846.

Vor dem Knallgasgebläse lässt sich das Kupfer mit Leichtigkeit verflüchtigen. In geschlossenen Gefässen dagegen ist es bei der hohen Hitze der Porzellanöfen beständig; denn als Berthier<sup>1)</sup> ein vorher bestimmtes Gewicht Kupfer in den Porzellanofen in Sèvres einsetzte, so verlor es während der ganzen Dauer des Brandes nicht über  $\frac{1}{2}$  Proc. Bei der Temperatur unmittelbar vor dem Schmelzpunkt ist das Kupfer so spröde, dass es sich im Mörser pulvern lässt. Man zieht bekanntlich von dieser Erscheinung Nutzen, um in den Giessereien Kupferbarren zu zerbrechen; der Bruch des Kupfers ist alsdann säulenartig oder fasrig. Wenn man (im praktischen Sinne) reines Kupfer schmilzt und in eine Form giesst, ohne dass der Sauerstoff der Luft Zutritt hat, so sinkt bei der Abkühlung und Erstarrung der Metallspiegel ein und man erhält einen Block, ohne unganze Stellen. Die Umstände, unter welchen das Kupfer in der Form steigt, werden später erörtert werden.

**Chemische Eigenschaften.** Das Aequivalent des Kupfers ist 31,7. — Es giebt zwei Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Kupfer, welche beide für den Metallurgen von Wichtigkeit sind. Eine rothe, das Kupferoxydul, und eine schwarze, das Kupferoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur hat der Sauerstoff keine Einwirkung auf das Kupfer, ob trocken oder feucht. Wenn aber neben dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit Kohlensäure zugegen ist, so überzieht sich das Metall mit einem grünen Rost, welcher aus kohlensaurem Kupfer besteht und im gemeinen Leben Grünspan<sup>2)</sup> genannt wird. Wenn man das Kupfer bei Zutritt der Luft der Rothglühhitze aussetzt, so bildet sich ein dunkelfarbiger Glühspan, der leicht abspringt, wenn man das Metall in Wasser abkühlt oder hin und her biegt. Kupferblech verwandelt sich durch und durch zu Glühspan, wenn man diesen von Zeit zu Zeit wegnimmt, und es ist diese Glühspanbildung die Ursache eines bedeutenden Abgangs in den Blechwalzwerken. Er besteht aus Kupferoxydul, besitzt eine schwarzgraue Farbe, die er lediglich seiner grossen Dichtigkeit verdankt, einen krystallinischen Bruch und ist in dünnen Blättern mit schöner Rubinfarbe durchsichtig. Der Kupferglühspan, wie er sich vom Metall ablöst, kann lange Zeit in einer Muffel der Rothglühhitze ausgesetzt werden, ohne dass er sich höher oxydirt; wird er aber zuvor zerrieben, so schwillt er stark auf, und verwandelt sich rasch in Kupferoxyd. Erhitzt man fein zertheiltes Kupfer — so wie man es durch Fällung von Kupfersalzen durch Eisen oder durch vorsichtige Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff erhält — so wird es noch unterhalb der Rothglühhitze rasch oxydirt.

**Das Kupferoxydul.** Das Kupferoxydul ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) krystallisirt im regelmässigen System, schmilzt bei der hohen Rothglühhitze und bildet sich stets, wenn metallisches Kupfer in der Luft oder in Berührung mit

<sup>1)</sup> Traité des Essais T. II, p. 395. — <sup>2)</sup> Davon verschieden ist das unter dem Namen Grünspan (ursprünglich spanisches Grün) im Handel vorkommende essigsäure Kupfer.

Kupferoxyd geglüht wird. Das Kupferoxydul wird leicht reducirt durch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohle, organische Substanzen und Metalle von grosser Verwandtschaft zum Sauerstoff, wie Zink und Eisen. In der Glühhitze verwandelt es sich, wenn fein zertheilt, rasch in Oxyd. Schwefelsäure zerlegt es in metallisches Kupfer, welches niederfällt, und Kupferoxyd, welches sich auflöst. Salpetersäure verwandelt es in Oxyd, ausser bei zu grosser Verdünnung oder Kälte. Es löst sich in Chlorwasserstoff und in Ammoniak; in letzterem zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich an der Luft bläut. Bekanntlich ist das Kupferoxydul der färbende Stoff des Rubinglases.

**Das Kupferoxyd.** Das Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ) ist die Basis der gewöhnlichen Kupfersalze. Es schmilzt nach Berthier in der Weissglühhitze, und wird ebenso leicht und durch dieselben Körper reducirt, wie das Oxydul. Nach Favre und Mauminé <sup>1)</sup> entwickelt Kupferoxyd bei dem Schmelzpunkt des Kupfers Sauerstoff in einem regelmässigen Strome, welcher, einmal unterbrochen, selbst bei gesteigerter Hitze nicht wieder erscheint. In vier Versuchen schwankte der Sauerstoffverlust zwischen 8,0 und 8,2 Proc., wobei ein geflossener, schwarzer Rückstand blieb von der Zusammensetzung  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ . Schon früher hat der Verfasser beobachtet, dass Kupferoxyd in einem Thontiegel im Probirofen erhitzt zu einer braunen Masse zusammensintert; er glaubte nur damals die Reduction den aus dem Feuer entwickelten Gasen zuschreiben zu müssen. — Kupferoxyd löst sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe, die sich aber erst bei Gegenwart von etwas kohlensaurem Ammoniak rascher entwickelt.

**Kupferoxydul und Kieselerde.** Berthier stellte Verbindungen des Kupferoxyduls mit der Kieselerde dar durch Erhitzen eines Gemisches von Quarzsand, Kupferoxyd, und so viel metallischem Kupfer, als zur Bildung von Oxydul nöthig, und zwar in folgenden Verhältnissen:

1.	3 Aeq. Kupferoxydul (82,3)	mit 1 Aeq. Kieselerde (17,7)
2.	2       "       "       (69,9)	2       "       "       (30,1)
3.	1       "       "       (60,7)	1       "       "       (39,3)

Nro. 1. Gab eine homogene Masse, die sich leicht vom Tiegel löste und teigartig geschmolzen, compact, zähe, etwas metallglänzend, rothbraun, von hellrothem Strich war.

Nr. 2. Die geschmolzene Masse mit feinen Blasen durchsetzt, von unebenem Bruch und tiefroth violetter Farbe. Diese Probe muss sehr dünnflüssig gewesen sein, da sie theilweise vom Tiegel eingesaugt war.

Nr. 3. Ungeschmolzen, stark erweicht, zähe und luckig; von theils mattem, theils glänzendem Bruch. Ein Theil der Quarzkörner war an die Oberfläche gestiegen.

Als R. Smith 3 Aeq. Kupferoxydul (1400) mit 2 Aeq. Kieselerde (600) bei starker Hitze im Graphittiegel zusammenschmolz, erhielt er eine

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. 1846, S. 184.

gefrittete, aber nicht geschmolzene Masse von der Farbe des Kupferoxyduls.

**Kupferoxyd und Kieselerde.** Beim Zusammenschmelzen von 3 Aeq. Kupferoxyd (0,421 Gr.) mit 4 Aeq. Kieselerde (0,579 Gr.) erhielt Berthier eine halbgefllossene, blutrothe Schlacke, also war das Oxyd wahrscheinlich zu Oxydul reducirt. Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit 1160 Kupferoxydul und 840 Kieselerde erhielt R. Smith eine der aus Kupferoxyd und Kieselerde erhaltenen sehr ähnliche gefrittete Masse, an der Oberfläche schwarz, an den Seiten, wo sie den Tiegel berührte, orange. Um festzustellen, ob nicht etwa die Gase des Ofens zur Reduction des Kupferoxyds beigetragen haben, mischte man 3 Aeq. (580) Kupferoxyd und 2 Aeq. (440) Kieselerde und glühte diese Mischung in offener Platinschale in der Muffel  $3\frac{1}{2}$  Stunde in der Rothglühhitze. Während des Glühens vernahm man ein Geräusch wie von Gasblasen in einer dickflüssigen Masse. Das Schmelzproduct löste sich in einem Stück von dem Platin los; es war ziemlich compact, halb geflossen, undurchsichtig, im Innern braunroth, an der Oberfläche schwarz; sie hatte die Platinschale etwas angegriffen. Als man die Hälfte der Masse weitere  $5\frac{1}{2}$  Stunden glühte, änderte sich nichts Wesentliches. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Kieselerde das Kupferoxyd bei hohen Temperaturen nicht gegen Reduction schützt.

**Kupferoxyde, Thonerde, Kieselerde und Borsäure.** Das Verhalten der Oxyde des Kupfers gegen Thon- und Kieselerde ist von Berthier, R. Smith und dem Verfasser untersucht worden. Sie erhitzen folgende Mischungen:

Nr.	Kupferoxydul		Thonerde		Kieselerde		
	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	
1.	3	1200	1	280	2	520	Smith
2.	3	60,0	1	14,4	2	25,6	Berthier
3.	1	240	1	133	1	102	Percy
Kupferoxyd			Thonerde		Kieselerde		
4.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Smith
	3	120	1	52	2	92	
Kupferoxydul			Kupferoxyd		Borsäure		
5.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Aequiv.	Gew.-Thl.	Berthier
	1	17,38	—	—	4	29,44	
6.	—	—	1	9,91	2	14,72	"
7.	—	—	3	240	2	140	Smith

Nr. 1.  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Graphittiegel bei hoher Temperatur geglüht, gab eine glasige, poröse Schlacke von schmutziger Orangefarbe und einen porösen Kupferkönig von 550 Gew.-Thln. — Dieselbe Mischung fünf Stunden bei der höchsten Temperatur der Muffel geglüht war gefrittet. In diesem Zustande, möglichst von den anhängenden Theilen des Tiegels befreit, in einem Cornwalltiegel der Weissglühhitze ausgesetzt, gab sie ein durchgeschmolzenes Product von einer ins Grüne ziehenden Orangefarbe.

Nr. 2. Die Mischung wurde in einem lutirten Tiegel stufenweise auf die Hellrothglühhitze gebracht. Das Product war gut geflossen, blasenfrei, undurchsichtig und orangeroth.

Nr. 3. Gab eine compacte, blasenfreie Masse von schwach muschligem Bruch, sehr spröde, selbst in dünnen Splittern undurchsichtig, von schöner, siegellackrother Farbe.

Nr. 4. Die Mischung wurde ebenso erhitzt wie bei der Wiederholung des Versuchs Nr. 1; sie gab eine geflossene, dichte Masse von derselben Farbe.

Nr. 5. Schmolz leicht und sehr dünnflüssig, und gab eine dichte, harte, zähe, undurchsichtige, zinnoberrothe Masse von unebenem, etwas glänzendem Bruch.

Nr. 6. Schmolz leicht ohne Aufschäumen und erschien nach dem Schmelzen fest, undurchsichtig, von rothbrauner Farbe mit blaurothen Flecken. Enthielt Blasenräume mit theilweise rothen und theilweise blauen, glänzenden Prismen. Es scheint, dass ein Theil des Kupferoxyds zu Oxydul reducirt wurde.

Nr. 7. Schmolz im Cornwalltiegel in der rothglühenden Muffel in etwa 20 Minuten zu einem im durchgehenden Licht dunkelgrünen, im auffallenden Licht blau irisirenden Glas.

**Halbschwefelkupfer.** Das Kupfer hat eine sehr ausgesprochene Verwandtschaft zum Schwefel. Schwefelblüthe und Kupferdrehspäne verbinden sich bei der Rothglühhitze unter Feuererscheinung zu Halbschwefelkupfer. Dieses lässt sich leicht im Grossen darstellen, wenn man Schwefelstücke auf stark rothglühendes Kupfer wirft, oder Kupferhammerschlag und Schwefel erhitzt. Man erhält es so in dichter Form mit körnigem oder muschligem Bruch, oft säulenartig absetzend, von schwarzer, ins Blaugraue ziehender Farbe mit schwachem Metallglanz. Es lässt sich leicht zerreiben und schmilzt leichter als Kupfer, ohne (wie der Bleiglanz) den Tiegel zu durchlöchern. Bei Abschluss der Luft erhitzt, verändert es sich nicht. Sein specif. Gewicht ist 5,9775 (Karsten).

**Halbschwefelkupfer und andere Schwefelmetalle.** Das Halbschwefelkupfer hat nach Berthier<sup>1)</sup> eine grosse Verwandtschaft zu anderen Schwefelmetallen, mit welchen es durch Zusammenschmelzen leicht

<sup>1)</sup> *Traité des Essais* T. II, p. 406.



Doppelverbindungen eingeht, wie die folgenden Untersuchungen von Berthier, R. Smith und Baker zeigen.

Nr.		Zusatz		Halbschwefelkupfer		
		Gew.-Thl.	Aeq.	Gew.-Thl.	Aeq.	
1.	Schwefelbarium .	45	—	55	—	Berthier
2.	Schwefelcalcium .	33	—	67	—	"
3.	Einf. Schwefeleisen	1109	2	1000	1	Baker
4.	" "	176	1	320	1	Smith
5.	Dop. Schwefeleisen	1513	2	1000	1	Baker

im Laboratorium des Verfassers.

Nr. 1. Dicht, brüchig, blättrig, von hellgrauer Farbe, dem Bleiglanz ähnelnd.

Nr. 2. Blasig, von krystallinischem Bruch; einer blauen, metallischen ins Graue ziehenden Farbe einigermaassen dem Schwefelantimon ähnlich.

Nr. 3. Die Mischung wurde in einem bedeckten Tiegel der strengen Rothglühhitze ausgesetzt und in die geschmolzene Masse Schwefelstückchen eingetragen. Nach dem Erkalten bildete die Masse, welche um 67 Gew.-Thle. zugenommen hatte, zwei scharf getrennte Schichten; eine obere gelb und metallglänzend, und eine untere dem einfachen Schwefeleisen ähnliche. Als man das Ganze unter fortgesetztem Zugeben von Schwefel umschmolz, und während des Schmelzens unrührte, erhielt man ein homogenes, sprödes Product von einer Farbe zwischen Messing und Bronze, welches 29,6 Proc. Schwefel enthielt; die Formel  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS}$  verlangt 28,7 Proc. Schwefel.

Nr. 4. Im bedeckten Tiegel geschmolzen. Das Product wog 450 Gew.-Thle. und hatte mithin 46 Gew.-Thle. verloren. Es war von körnigem Bruch, mit zahlreich eingesprengten Kupferkörnern und Kupferfäden in den Blasenräumen, von dunkelblaugrauer Farbe, und glich dem im englischen Kupferprocess unter dem Namen „blue metal“ bekannten Stein.

Nr. 5. Bei strenger Rothglühhitze 20 Minuten lang im lutirten Tiegel geschmolzen. Das Product, ähnlich Nr. 3, wog 2160 Gew.-Thle. und enthielt 30,4 Proc. Schwefel. Vollkommene Reduction des Doppelt- zu Einfach-Schwefeleisen, sowie vollkommene Reinheit der Producte vorausgesetzt, hätte der Verlust, welcher 353 Gew.-Thle. betrug, 403 Gew.-Thle. sein müssen.

**Halbschwefelkupfer bei Luftzutritt geglüht.** Erhitzt man feinerzerriebenes Halbschwefelkupfer bei Luftzutritt unter fortgesetztem Umrühren langsam auf die beginnende Rothgluth, so oxydiren sich beide Bestandtheile: das Kupfer zu Kupferoxyd, ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, die sich mit ersterem verbindet, und der Rest des Schwefels

zu schwefliger Säure, die entweicht. Setzt man die Röstung bei einer Temperatur fort, wobei sich das schwefelsaure Kupfer noch nicht zersetzt, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört, so bleibt ein Gemisch von Kupferoxyd mit schwefelsaurem Kupfer zurück. Bei starker Rothglühhitze wird auch dieses vollständig zersetzt, die Schwefelsäure verflüchtigt sich, zersetzt sich theilweise in schweflige Säure und Sauerstoff und es bleibt nichts als Kupferoxydul.

Die Wissenschaft verdankt Plattner interessante Untersuchungen über die Theorie dieser Vorgänge.

1. Als derselbe 2 Vol. schweflige Säure mit 5. Vol. atmosphärischer Luft durch ein mässig rothglühendes Glasrohr streichen liess, so wurde keine Schwefelsäure gebildet, gleichviel ob Feuchtigkeit zugegen war oder nicht.

2. Dies geschah erst als er eine Spirale von Platindraht in das Rohr schob, und zwar auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit. Das Resultat blieb gleich, wenn man das Platin durch Gold oder Kupfer ersetzte; keines dieser Metalle erlitt jedoch Veränderung.

3. Als er in die Röhre feinzertheiltes (niedergeschlagenes) metallisches Kupfer brachte, so bildete sich bei beginnender Rothgluth Kupferoxydul und schwefelsaures Kupfer, während am offenen Ende des Rohrs sich nur ein schwacher Geruch von schwefliger Säure wahrnehmen liess.

4. Unter gleichen Umständen wurde Kupferoxydul unter fast vollständiger Verschluckung der schwefligen Säure in Kupferoxyd und dieses in schwefelsaures Kupfer verwandelt. Ebenso

5. das Kupferoxyd in schwefelsaures Kupfer.

6. Als er trockne schweflige Säure mit gänzlichem Ausschluss der atmosphärischen Luft durch das Glasrohr über glühendes Kupferoxydul leitete, so erhielt er nach dem Erkalten eine schmutziggrothe Masse, woraus Wasser ziemlich viel schwefelsaures Kupfer auszog. Auch hier wurde die schweflige Säure vollständig verschluckt, nur zeigte sich neben dem Oxyd in der Röhre ein Sublimat von Schwefel. Plattner erhielt dasselbe Sublimat unter gleichen Umständen von Zink-, Blei- und Eisenoxyd, und schliesst daraus, dass die schweflige Säure durch den blossen Contact mit diesen Körpern in Schwefelsäure und Schwefel zerfällt.

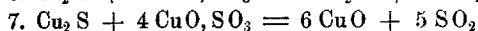
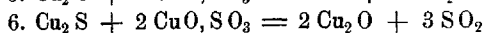
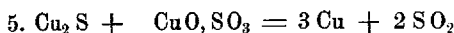
7. Durch Hinüberleiten von trockner schwefliger Säure über feinzertheiltes Kupfer in dem Glasrohre bei Ausschluss der atmosphärischen Luft schien zwar die Glühfarbe des Kupfers sich zu erhöhen, aber ohne nachweisbare Zersetzung der schwefligen Säure; nur gab das Kupfer nachher eine sehr kleine Menge schwefelsaures Kupfer an Wasser ab.

8. Bei Wiederholung desselben Versuchs (7.) mit Zusatz von eisenfreiem Quarz bildete sich anfangs Schwefelsäure, und zeigte sich Absatz von Schwefel in dem Rohr. Daraus ergibt sich das wichtige Resultat, dass die schweflige Säure durch den Contact, selbst mit ganz indifferenten Körpern, in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt wird.

Die Folgerungen, welche Plattner aus diesen Beobachtungen über die Röstungen zieht, sind die folgenden: Bei dem Erhitzen und Umrühren von feinzertheiltem Halbschwefelkupfer bildet sich anfangs Kupferoxydul und schweflige Säure. Diese schweflige Säure setzt sich unter Contactwirkung (8.), theilweise auf Kosten des Luftsauerstoffs, in Schwefelsäure um, die ihrerseits mit einem andern Antheil des Sauerstoffs sofort oxydirend auf das Kupferoxydul (wahrscheinlich auch etwaige Reste von Halbschwefelkupfer) einwirkt, indem sich ein Theil derselben mit dem entstandenen Kupferoxyd verbindet, und ein anderer Theil unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Diese schweflige Säure entweicht, oder verwandelt sich wie anfangs unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs in Schwefelsäure. So lange die Entwicklung der schwefligen Säure andauert, kann die Umwandlung des Kupferoxyduls in Kupferoxyd nicht beendet sein, und es muss das Product der Röstung nach der Oxydation des Halbschwefelkupfers neben Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupfer auch 20 bis 30 Proc. Kupferoxydul enthalten. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich endlich das schwefelsaure Kupfer unter Entwicklung von Schwefelsäure und ihren Zersetzungsproducten, d. i. schweflige Säure und Sauerstoff, welcher letztere sich nach Plattner an der Oxydation des Kupferoxyduls betheiligen dürfte. Ob nicht bei dieser höheren Temperatur eher die Schwefelsäure sich mit dem Kupferoxydul zu Kupferoxyd und schwefliger Säure umsetzt, ist indessen die Frage. Die entwickelte wasserfreie Schwefelsäure bildet mit den Wasserdämpfen, welche bei der Röstung stets zugegen sind, die weissen Dämpfe, wie man sie reichlich entweichen sieht.

**Halbschwefelkupfer und Oxyde des Kupfers.** Es kann als allgemeine Regel gelten, dass das Halbschwefelkupfer mit Kupferoxydul, Kupferoxyd oder schwefelsaurem Kupfer innig, und zwar in dem Verhältniss gemischt, dass der Schwefel und Sauerstoff zu gleichen Gewichten wie in der schwefligen Säure vorhanden sind — bei der Hitze des schmelzenden Kupfers in metallisches Kupfer und schweflige Säure zerfällt. Man begreift daher, dass Halbschwefelkupfer durch Hitze und Luft allein zu Kupfer reducirt wird, denn es braucht nur vorher so lange geröstet zu werden, bis Sauerstoff und Schwefel in jenem Verhältniss vorhanden sind. Hat die Röstung diese Grenze überschritten, so bleibt ein entsprechender Antheil an Kupferoxyd oder Kupferoxydul. Umgekehrt bleibt bei zu schwacher Röstung, also Ueberschuss von Schwefel, eine entsprechende Menge von Schwefelkupfer. Wie sich dies im Einzelnen bei den wechselnden Verhältnissen von Schwefel und Sauerstoff verhält, ergibt sich aus nachstehenden Formeln:

1.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
2.  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$
3.  $\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$
4.  $\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{CuO} = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$



Die meisten dieser Reactionen hat Baker im Laboratorium des Verfassers bestätigt, soweit dies bei derartigen Versuchen überhaupt möglich ist, wo verschiedene Einflüsse (namentlich die Substanz des Tiegels und dergleichen) die Genauigkeit beeinträchtigen. Wie weit die Uebereinstimmung der Theorie und des Versuchs geht, zeigen die Proben mit folgenden Mischungen:

Nr.		Aequiv.	Gew.-Thle.	Halbschwefelkupfer		
				Aequiv.	Gew.-Thle.	
1.	Kupferoxyd . . .	2	1796	1	1000	Baker
2.	„ . . .	2	1000	1	1000	„
3.	Schwefels. Kupferoxyd . . . . .	1	500	1	500	„

Bei Nr. 1 wog das regulinische Kupfer 2301, nach der Theorie sollten 2391 Gewichtstheile erhalten werden.

Bei Nr. 2 verlangt die Theorie 1596 und wurden gefunden 1295 Gew.-Thle., dabei zeigte sich jedoch eine dünne Schicht Schwefelmetall im Tiegel. Bei

Nr. 3 verlangt die Theorie 596, der Versuch gab 516 Gewichtstheile.

R. Smith hat die Einwirkungen einer Reihe von Eisen-, Mangan- und Bleiverbindungen theilweise mit Kieselerde auf das Kupfer in der Glühhitze im Laboratorium des Verfassers studirt.

**Kupfer und Bleioxyd.** Aus Mischungen von Kupfer mit Bleioxyd in folgenden Verhältnissen:

Nr.	Kupfer		Bleioxyd	
	Aequiv.	Gew.-Thle.	Aequiv.	Gew.-Thle.
1.	4	320	1	280
2.	2	320	1	560
3.	1	320	1	1120
4.	1	320	2	2240
5.	1	160	3	1680
6.	1	64	6	1344

erhielt man dreierlei Producte: Kupfer als Metall, Schwefelkupfer (Stein) und ein sauerstoffhaltiges, welches als Schlacke bezeichnet werden mag.

Nr. 1. Gab eine Schlacke und einen Regulus. Die Schlacke war dicht, undurchsichtig, rothbraun; der Regulus wog 340 Gew.-Thle., war spröde, auswendig kupferfarbig, auf dem Bruch grauroth und faserig; er enthielt 90,7 Proc. Kupfer.

Nr. 2. Hier schichtete man die Glätte über das Kupfer, und erhitzte langsam bis zur Hellrothglühhitze. Man erhielt eine Schlacke, äusserlich dunkelgrau, mit nadelförmigen Krystallen, auf dem Bruch rothbraun, undurchsichtig glasisch; ferner einen Regulus von 340 Gewichtstheilen, welcher spröde, äusserlich kupferroth, auf dem Bruch dunkel bleigrau war. Er enthielt 83,18 Proc. Kupfer. Bei

Nr. 3 war die Schlacke äusserlich dunkelgrau, etwas metallglänzend, mit Gruppen von nadelförmigen Krystallen; auf dem Bruch rothbraun, nach oben fast schwarz. Der Regulus wog 321, war äusserlich kupferroth, auf dem Bruch dunkelbleigrau und körnig; er enthielt 72,8 Proc. Kupfer.

Bei Nr. 4 war die Schlacke sehr ähnlich der von Nr. 3. Der Regulus wog 320, war äusserlich kupferroth, aber dehnbarer als von Nr. 3. Auf dem Bruch seidenartig fasrig und bleigrau. Bei Wiederholung des Versuchs mit gekörntem Kupfer ergaben sich gleiche Resultate, nur wog der Regulus 373 Gewichtstheile und enthielt 24,66 Proc. Kupfer. Bei

Nr. 5 war die Schlacke an der Oberfläche dunkelgrau, metallglänzend, der untere Theil glasisch und dunkelbraun. Der obere Theil (etwa  $\frac{3}{4}$  des Ganzen) war körnig, theilweise faserig krystallinisch; ohne Glanz, braun, bis hell olivenfarbig, theilweise schwarz, in dünnen Splittern durchsichtig. Der Regulus bestand aus zwei Schichten. Die obere war hart, von faserigem Bruch, und dem Ansehen nach reich an Kupfer. Die untere weich und bleiartig; Kupfergehalt 29,2 Proc.

Nr. 6. Gab eine glasige, halbdurchsichtige, dunkelbraune Schlacke; der Regulus bleiartig, homogen, enthielt 12,3 Proc. Kupfer.

Man sieht aus diesen Versuchen, welche gut mit denen von Berthier<sup>1)</sup> übereinstimmen, dass, wenn Kupfer mit Silberglätte erhitzt wird, sich stets Kupferoxydul bildet; dasselbe findet statt, wenn man statt Kupfer Kupferoxyd nimmt. Der Unterschied in dem theoretisch berechneten und in dem gefundenen Gewicht des Regulus ist bei den sechs Versuchen:

12,75 — 0,5 — 52,9 — 0,5 — 29,4 — 0,77 Gew.-Thle.

**Kupfer und schwefelsaures Blei.** R. Smith behandelte Kupfer mit schwefelsaurem Blei im Verhältniss von:

1. 2 Aeq. Kupfer (320 G.-Th.) mit 1 Aeq. schwefelsaurem Blei (760 G.-Th.)  
2. 1 " " (160 " ) " 1 " " " (760 " )

<sup>1)</sup> Traité des Essais T. I, p. 385.

1. Die Einwirkung beginnt mit der starken Rothglühhitze, ist aber sehr energisch, und mit Entwicklung von schwefliger Säure begleitet. Das Product war eine dichte, undurchsichtige, rothbraune Schlacke; an der Oberfläche schwarz, an dem unteren Theil orangefarbig. Berthier erhielt bei einem ähnlichen Versuch eine Schlacke von der Farbe des Zinnoberiegellacks.

2. Wenig verschieden von Nr. 1, frei von Kupferkörnern.

**Kupfer und Eisenoxyd.** Beim Erhitzen einer innigen Mischung von zerriebenem Blutstein und dünngeschabtem Kupfer im Verhältniss von:

2 Aeq. Kupfer (64 Gew.-Thle.) mit 1 Aeq. Eisenoxyd (80 Gew.-Thle.)

in der Muffel oder im bedeckten Tiegel 1 Stunde lang, bildete sich eine zusammenhängende, schwarze, oberflächlich oxydirte und sehr spröde Metallmasse. Bei gleichen Aequivalenten war das Resultat ähnlich; ebenso bei

**Kupfer und Manganhyperoxyd.** Man erhitzte Kupfer mit Braunstein in den Verhältnissen

1. 1 Aeq. Kupfer (64) mit 2 Aeq. Manganhyperoxyd (200)

2. 2 " " (64) " 1 " " (50)

Nach Berthier wird das Uberoxyd des Mangans in Oxydul reducirt und bei Hinzufügen von etwas Glas eine leichtflüssige Schlacke gebildet, welche Kupferoxydul und Manganoxydul enthält.

**Kupferoxyd und Blei.** Beim Erhitzen des Kupferoxyds mit metallischem Blei in den Verhältnissen:

1. 2 Aeq. Kupferoxyd (800 Gew.-Th.) mit 1 Aeq. gekörntem Blei (1040 Gew.-Th.)

2. 3 " " (480 " ) " 2 " " " ( 832 " )

3. 1 " " (400 " ) " 1 " " " (1040 " )

ergab sich Folgendes. Nr. 1 schmolz rasch zu einer undurchsichtigen, krystallinischen, dunkeln, etwas metallglänzenden Schlacke. Nr. 2 bildete eine Schlacke und einen Metallkönig. Die Schlacke undurchsichtig und rothbraun, theilweise glasig. Der Metallkönig wog 460 Gewichtstheile, war äusserlich kupferroth, auf dem Bruch bleigrau und enthielt 71,9 Kupfer. Bei Nr. 3 erhielt man einen König von 343 Gew.-Thln., und eine rothbraune Schlacke. Bei Wiederholung des Versuchs war die Schlacke glasig und röther als vorher und der König 180 Gewichtstheil: schwerer, bleiähnlich von fasrigem Bruch und enthielt 66,5 Proc. Kupfer.

**Kupferoxydul und Bleioxyd.** Beim Erhitzen von Kupferoxydul mit Bleioxyd im Verhältniss von:

1. 1 Aeq. Kupferoxydul (720 G.-Th.) mit 1 Aeq. Bleioxyd (1120 G.-Th.)

2. 1 " " (720 " ) " 2 " " (2240 " )

schmolz die Mischung Nr. 1 bei schwacher Rothgluth, und bildete eine krystallinische, tief rothbraune Masse, welche den Tiegel sehr rasch durchlöcherte. Aehnlich verhielt sich die Mischung Nr. 2. Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Kupferoxydul unter diesen Umständen nicht oxydirt wird, da sonst metallisches Blei hätte auftreten müssen.

**Kupferoxyd und Bleioxyd.** Beim Erhitzen von Kupferoxyd mit Bleioxyd in den Verhältnissen:

1. 1 Aeq. Kupferoxyd (400 Gew.-Th.) und 1 Aeq. Bleioxyd (1120 Gew.-Th.)  
 2. 1 " " (200 " ) " 2 " " (1120 " )

schmolz Nr. 1 zu einer dichten, harten, matten Schlacke mit schwarzer, krystallinischer, metallglänzender Oberfläche. Die Farbe des Bruchs ging von unten nach oben aus dem Braunen ins Schwarze über. Nr. 2 bildete eine krystallinische, glänzende, dunkelgrüne, weichere Schlacke von glatter, schwarzer, metallglänzender Oberfläche.

### Kupferoxyd mit Schwefelblei in den Verhältnissen

Nr.	Kupferoxyd		Schwefelblei	
	Aequiv.	Gew.-Thle.	Aequiv.	Gew.-Thle.
1.	1	400	1	1200
2.	3	600	2	1200
3.	2	800	1	1200
4.	3	1000	1	1000
5.	4	800	1	600

geschmolzen gaben folgende Resultate:

Nr. 1. Schmolz unter Aufschäumen; es bildete sich eine glasige, undurchsichtige, schwarze Schlacke und ein Metallkönig 705 Gew.-Thle. schwer von dunkelgrauem, krystallinischem Bruch, geschmolzenem Bleiglanz ähnlich. Der Versuch wurde mit der Hälfte der Mischung wiederholt, und gab einen König von 302 Gew.-Thln. mit 47,13 Proc. Kupfer. (Berthier will bei diesem Versuch eine Schlacke von schön rother Farbe erhalten haben.)

Nr. 2. Schmolz unter Aufschäumen, und gab eine klare, undurchsichtige, braunrothe Schlacke und einen, ins Violette ziehenden, bleigrauen König von 710 Gew.-Thln. und 71,04 Proc. Kupfer. Dem unteren Ende desselben haftete etwas weiches Blei an.

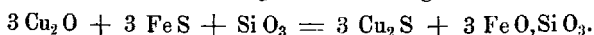
Nr. 3. Schmolz unter starkem Aufbrausen zu einer dichten, harten, spröden, undurchsichtigen Schlacke von siegellackrother Farbe, worunter sich ein vom Purpurnen ins Graue ziehender Stein befand, welchem der

Regulus sehr fest anhing. Dieser war aussen kupferroth, auf dem Bruch rothgrau, matt, von dichtem Korn und spröde unter dem Hammer. Der Stein wog 258 Gewichtstheile, der Metallkönig 307 Gewichtstheile und enthielt 97,4 Proc. Kupfer.

Nr. 4. Schmolz mit schwachem Aufschäumen. Unter der braunrothen Schlacke befand sich ein kupferähnlicher König von 140 Gewichtstheilen mit 99 Proc. Kupfer.

Nr. 6. Gab nach dem Schmelzen, nach ebenfalls schwachem Aufbrausen eine ähnliche Schlacke wie Nr. 4, und einen ähnlichen König von fasrigem Bruch, 162 Gew.-Thln. und 96,7 Proc. Kupfergehalt.

**Kupferoxydul mit Eisenoxyd und Kieselerde.** Durch Schmelzen eines innigen Gemisches von 3 Aeq. Kupferoxydul (1296 Gewichtstheile), 3 Aeq. Schwefeleisen (786) und 1 Aeq. Kieselerde (276) bei einer hohen Temperatur im feinkörnigen Tiegel erhielt man neben einer glasigen, undurchsichtigen Schlacke ein dem Halbschwefelkupfer sehr ähnliches Product von 1330 Gewicht. Die Bildung von Halbschwefelkupfer setzt die Bildung von dreibasischem, kieselsaurem Eisenoxyd und ein Gewicht des Halbschwefelkupfers von 1440 voraus, was von dem Gefundenen nicht allzuweit abweicht. Diese für den Kupferprocess wichtige Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Bei der Wiederholung des Versuchs im Graphittiegel entstand eine ähnliche Schlacke, aber mit moosartigem Kupfer in den Blasenräumen.

**Halbschwefelkupfer und Wasserstoff.** Nach Berthier<sup>1)</sup> und Heinrich Rose<sup>2)</sup> verändert sich das Halbschwefelkupfer durch den Wasserstoff in der Glühhitze nicht. Als A. Dick im Laboratorium des Verfassers vollkommen trocknen Wasserstoff in einer böhmischen Glasröhre über Halbschwefelkupfer bei einer Temperatur leitete, bei der das Glas erweichte, entwickelte sich etwas wenig Schwefelwasserstoff, und der Rückstand erschien an der heissesten Stelle des Rohrs etwas kupferartig.

**Halbschwefelkupfer und Wasserdampf.** Zur Untersuchung der Einwirkung des Wasserdampfs auf das Halbschwefelkupfer bei hohen Temperaturen verschaffte man sich das letztere durch wiederholtes Zusammenschmelzen von galvanisch niedergeschlagenem Kupfer mit Schwefel. Man brachte das Halbschwefelkupfer in ein Porzellanschiffchen (an dessen Boden etwas Asbest mit Platindraht befestigt war, um das Anhängen zu verhindern) in ein mit einer Mischung von feuerfestem Thon und Asbest beschlagenes Porzellanrohr, und setzte dieses in einem für die Weissgluth geeigneten Ofen ein. Nachdem das Rohr glühend geworden, liess man Dampf durchstreichen und schob das Schiffchen allmählig an

<sup>1)</sup> Traité des Essais T. II, p. 402. — <sup>2)</sup> Berzelius, Jahresber. 1827, S. 110.



die heisseste Stelle vor. Es entwickelte sich zunächst mit etwas schwefliger Säure gemischtes Schwefelwasserstoffgas, welches freien Schwefel absetzte. Nach einiger Zeit liess die Entwicklung dieser Gase fast bis zum Verschwinden oder gänzlich nach. Im Ganzen erhielt man das Rohr  $\frac{3}{4}$  Stunden lang nahe auf der Weissglühhitze unter fortwährendem Durchleiten von Wasserdampf, worauf man das Schiffchen allmählig zurückzog und erst herausnahm, als die Temperatur auf 100° C. gesunken war. Es enthielt Kügelchen von geschmolzenem Halbschwefelkupfer, deren Oberfläche mit Ausblühungen von metallischem Kupfer überzogen war. Bei späteren Wiederholungen des Experiments erhielt man sogar das metallische Kupfer in einer beträchtlichen Anzahl von Körnern.

Im Jahre 1837 beschäftigte sich Regnault mit diesem Gegenstande. Er fand, dass der Wasserdampf bei der Rothglühhitze das Halbschwefelkupfer nur schwach zersetzt, indem sich geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Kupfer bilden.

Bei der Weissglühhitze dagegen ist die Zersetzung energisch. Es entwickelt sich reichlich Wasserstoff neben Schwefelwasserstoff und Tropfen von Schwefel verdichten sich in dem Rohr. Nach 7 Stunden war die Reduction vollständig, und blieb ein glänzender Kupferkönig. Da nach seinen Beobachtungen Schwefelwasserstoff nur eine sehr theilweise Zersetzung erfährt, und der Wasserdampf diese nicht befördern kann, so vermuthet Regnault, dass die Zersetzbarkeit des Gases, *in statu nascendi* grösser ist, und jene reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff erklärt. Gmelin <sup>1)</sup> fragt bei diesen Versuchen, was aus dem Sauerstoff des Wassers wird, eine Frage, die sich unschwer beantwortet. Während der Wasserstoff desselben den Schwefel anspricht, verbindet sich der Sauerstoff mit dem Kupfer; bei der Temperatur des Versuchs wird aber das Kupferoxyd mit dem Schwefelkupfer sofort in schweflige Säure und metallisches Kupfer zerfallen. Die schweflige Säure wird zum Theil, wie bei dem Versuch von Dick, entweichen, theils sich mit dem Schwefelwasserstoff zu Wasser und freiem Schwefel umsetzen.

**Metallisches Kupfer und Wasserdampf.** Nach einer weiteren Beobachtung von Regnault <sup>2)</sup> entwickelt sich durch Hinüberleiten von Wasserdampf über weissglühendes Kupfer Wasserstoff in erheblicher Menge. In der Röhre, worin der Versuch angestellt worden, fand sich an dem vorderen Ende ein leichter Anflug von Kupferoxyd, ebenso auf der übrigens schön geflossenen Oberfläche des Kupfers. Der Versuch erweist, dass Wasserdampf von metallischem Kupfer nur wenig zersetzt wird. Um zu sehen, ob diese Zersetzung nicht etwa der Kieselerde des Rohres zuzuschreiben sei, behandelte er eine Mischung von Kupfer mit feinertheilter Kieselerde wie oben, aber mit demselben Erfolg. Das Kupfer

<sup>1)</sup> Handbuch der Chem. Bd. III, S. 393. 1844. — <sup>2)</sup> Annal. d. Mines [3.] T. XI, p. 26.

war in Perlen geschmolzen, und es liess sich keine Spur, weder von Silicat noch von Kupferoxyd auffinden.

**Halbschwefelkupfer und Kohle.** Nach Berthier<sup>1)</sup> reducirt die Kohle das Halbschwefelkupfer langsam und bei hohen Temperaturen. R. Smith erhielt durch Schmelzen von 200 Gew.-Thln. Halbschwefelkupfer bei hoher Temperatur im Kohlentiegel 8,5 Gew.-Thle. metallisches Kupfer, während 189,5 Gew.-Thle. unverändert blieben: der Schwefel hat sich wahrscheinlich als Schwefelkohlenstoff entwickelt.

**Halbschwefelkupfer und Eisen.** W. Baker untersuchte die Einwirkung des metallischen Eisens auf Halbschwefelkupfer in folgenden Mischungen:

	Halbschwefelkupfer		Eisen	
	Aequivalente	Gewichtstheile	Aequivalente	Gewichtstheile
1. . . . .	1	1000	1	353
2. . . . .	1	1000	2	700
3. . . . .	2	1000	5	900
4. . . . .	1	1000	4	1410

1. Nachdem die Mischung 20 Minuten lang im lutirten Tiegel in der strengen Rothglühhitze gewesen, fand sich das Product geflossen, und bestand neben Kupferstein aus einem 538 Gewichtstheilen schweren Metallkönig, worin Tween fand:

Kupfer . . . . .	62,45
Eisen . . . . .	31,70
Schwefel . . . . .	3,85
	<hr/> 98,00

2. Product wie oben; der Metallkönig war spröde und etwas krystallinisch am unteren Theil und der Aussenseite; von unebenem Bruch und von einer dunklen ins Röthliche ziehenden Eisenfarbe.

3. Die Mischung wurde im lutirten Tiegel der strengen Hitze des Anthracitfeuers ausgesetzt. Es hatte sich kein Stein abgeschieden. Das Product war spröde, purpurfarbig, auf dem unebenen krystallinischen Bruch röthlich dunkelgrau.

4. Ganz ähnliches Product wie 3.; ohne Scheidung, nur eine ganz dünne Schicht dunkelgrauen Kupfersteines an der Oberfläche, von welcher an die Masse durchaus krystallinisch erschien, mit Ausscheidungen von moosartigem Kupfer, neben dunkelgrauen Krystallen, wahrscheinlich von Halbschwefelkupfer.

<sup>1)</sup> Traité des Essais T. II, p. 402.

Das Eisen zersetzt demnach das Halbschwefelkupfer nur theilweise, indem sich eine Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen bildet, welche ihm widersteht.

**Halbschwefelkupfer und Zink.** R. Smith untersuchte die Einwirkung des Zinks auf Schwefelkupfer.

1. 1 Aeq. Halbschwefelkupfer (320 Gew.-Th.) mit 1 Aeq. Zink (128 Gew.-Th.)
2. 1 " " (160 " ) " 2 " " (128 " )

1. Die innige Mischung wurde in einem Cornwalltiegel mit lutirtem Deckel 20 Minuten der hellen Rothglühhitze ausgesetzt. Das Product wog 246 Gewichtstheile und hatte mithin 202 Gewichtstheile verloren. Es bestand aus einer dünnen Schicht eines dunkel blaugrauen Steines und einem messinggelben König. Der Stein enthielt 58,4, der König 81,8 Proc. Kupfer.

2. Das Product wog 182 Gewichtstheile, der Verlust beträgt daher 106 Gewichtstheile. Es bestand aus einer Schicht Stein von 119 Gewichtstheilen und einem Metallkönig von 63 Gewichtstheilen. Der Stein war dicht, spröde, feinkörnig, krystallinisch im Bruch. Auf der Oberfläche mit moosartigem Kupfer bedeckt. Er enthielt 62,37 Proc. Kupfer. Der König war wohlgeschmolzen, messingfarbig, und enthielt 80,9 Proc. Kupfer. Der Verlust an Kupfer beträgt daher nur 2,8 Proc., und wurden  $\frac{2}{7}$  des Kupfergehaltes des Schwefelkupfers reducirt.

**Halbschwefelkupfer mit Blei.** Zu den Versuchen mit Blei verschafft man sich das letztere im gepulverten Zustande durch Schmelzen und Schütteln während der Abkühlung; der feinere Theil davon wird abgeseiht, innig mit dem Schwefelkupfer gemischt und im offenen Cornwalltiegel geglüht.

1. 1 Aeq. Halbschwefelkupfer (400 Gew.-Th.) mit 1 Aeq. Blei (520 Gew.-Th.)
2. 2 " " (400 " ) " 3 " " (780 " )
3. 1 " " (400 " ) " 2 " " (1040 " )

1. Schmolz, und bildete einen Stein nebst einem Metallkönig von 495 Gewichtstheilen, welche fest aneinander hafteten. Der Stein war dicht, hart, grau, ins Purpurne ziehend, von glasähnlichem Glanz. Das Metall war bleiartig, dehnbar, aber kurz, und enthielt 10,3 Proc. Kupfer.

2. Producte wie vorher. Der Metallkönig wog 753 Gewichtstheile und enthielt 8,84 Proc. Kupfer.

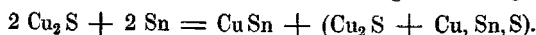
3. Product ähnlich wie (1.); der Metallkönig wog 1019 Gewichtstheile und enthielt 6,76 Proc. Kupfer. In diesen Versuchen wurden von den 320 Gewichtstheilen Kupfer in der Mischung nur 50 bis 70 Gewichtstheile, also  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{6}$  zu Metall reducirt.

**Halbschwefelkupfer und Zinn.** W. Baker schmolz im Laboratorium des Verfassers eine einzige Mischung von 1000 Gewichtstheilen

Halbschwefelkupfer mit 741,7 Gewichtstheilen granulirtem Zinn 10 Minuten lang in einem Cornwalltiegel, welcher in einen gewöhnlichen bedeckten Tiegel eingesetzt war, um ihn wiegen zu können. Der innere Tiegel verlor nur 18 Gewichtstheile. Man erhielt einen zinnhaltigen, derben, krystallinischen, grauen Stein, und einen weissen spröden König von grossblättrigem Bruch, welcher

Zinn . . . . .	65,17
Kupfer . . . . .	33,25
Schwefel . . . . .	0,37
	<hr/>
	98,79

enthielt. Er ist daher als die bestimmte Verbindung  $\text{Cu Sn}$  zu betrachten, und dürfte die Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Es tritt daher in je 2 Aequivalent Schwefelkupfer 1 Aequivalent Zinn ein, während 1 Aequivalent Kupfer austritt und mit dem übrigen Zinn jene Legirung bildet.

**Halbschwefelkupfer und Antimon.** R. Smith untersuchte die Wirkung des Antimons auf Halbschwefelkupfer, und A. Tween die des Schwefelantimons auf metallisches Kupfer in folgenden Versuchen:

1.) 1 Aeq. Halbschwefelkupfer (160) mit 1 Aeq. Antimon <sup>1)</sup>	(258) Smith
2.) 3 " " (240) " 1 " "	(129) "
3.) 3 " Kupfer (190) " 1 " Schwefelantimon	(354) Tween
4.) 6 " " (380) " 1 " "	(354) "
5.) 12 " " (760) " 1 " "	(354) "
6.) 18 " " (1140) " 1 " "	(354) "

1. Das Product wog 409 Gewichtstheile, also war der Verlust 9 Gewichtstheile. Der fest an dem König haftende Stein betrug ungefähr  $\frac{1}{4}$  des Ganzen; er war derb, feinkörnig und grau ins Purpurne; er enthielt 57,48 Gewichtstheile Kupfer. Der Metallkönig war antimonartig, mit grossblättrigem Bruch, und enthielt 19,2 Proc. Kupfer.

2. Gewicht des Productes 365 Gewichtstheile, des Verlustes 4 Gewichtstheile. Der Stein liess sich nicht zum Behuf der Gewichtsbestimmung von dem König trennen. Beschaffenheit derselben wie bei 1.). Der König enthielt 57,9 Kupfer und gab

Kupfer . . . . .	33,40
Antimon (aus der Differenz) . .	60,56
Schwefel . . . . .	6,04
	<hr/>
	100,00

<sup>1)</sup> Das Aequivalent ist noch zu 129 statt 120,3 angenommen.

Bei den Versuchen von Tween wurde das Kupfer als zerschnittener Draht gut mit dem Schwefelantimon gemischt, und in einem lutirten Cornwalltiegel 20 Minuten lang hellroth geglüht.

3. Gewicht des Productes 517 Gewichtstheile, des Verlustes 27 Gewichtstheile. Es bildete sich ein Stein und Metallkönig, die stark aneinander hafteten, von folgender Zusammensetzung:

	Stein	Metall
Kupfer . . . . .	47,53	3,86
Antimon (aus der Differenz) . .	29,32	95,97
Schwefel . . . . .	23,15	0,17
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Bei Zugrundlegung des Schneider'schen und Rose'schen Aequivalentes für Antimon stimmt die Zusammensetzung des Steins sehr nahe mit der Formel  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{SbS}_3$ .

4. Das Product wog 689 Gewichtstheile, der Verlust betrug 45 Gewichtstheile und bestand aus einem Stein und einem König, welche fest aneinander hafteten und enthielten:

	Stein	Metall
Kupfer . . . . .	66,44	42,54
Antimon (durch Differenz) . .	16,91	57,06
Schwefel . . . . .	16,65	0,40
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

5. Gewicht des Productes 1087 Gewichtstheile, des Verlustes 27 Gewichtstheile, Stein und Metall, fest zusammenhaftend, enthielten:

	Stein	Metall
Kupfer . . . . .	75,9	66,72
Antimon (durch Differenz) . .	22,8	32,98
Schwefel . . . . .	1,3	0,30
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

6. Das Gewicht des Productes 1474 Gewichtstheile, Verlustes 20 Gewichtstheile. Stein und Metall, fest aneinander haftend, enthielten:

	Stein	Metall
Kupfer . . . . .	77,36	75,90
Antimon (durch Differenz) . .	21,31	24,03
Schwefel . . . . .	1,33	0,07
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

**Halbschwefelkupfer mit Bleioxyd.** Die nachfolgenden Versuche sind von Baker, die Producte von Tween untersucht worden. Die Materialien wurden innig gemischt 10 Minuten lang bei einer zum Schmelzen gerade hinreichenden Temperatur erhitzt.

1.	Einfachschwefelkupfer	400 Gew. - Thle.	Silberglätte	2000 Gew. - Thle.
2.	"	100	"	2000 "
3.	"	100	"	2500 "

1. Man erhielt drei Producte: eine Schlacke, anscheinend aus Bleioxyd und Kupferoxydul, einen Stein und einen bleiartigen König von 410 Gewichtstheilen, welcher 5,5 Proc. Kupfer enthielt.

2. Das Product bestand aus einer krystallinischen, undurchsichtigen, rothbraunen Schlacke und einem Metallkönig von 394 Gewichtstheilen, welcher 5,8 Proc. Kupfer enthielt.

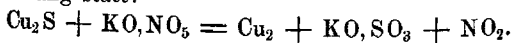
3. Gab eine ähnliche Schlacke und einen 422 Gewichtstheile schweren Metallkönig, welcher 5,16 Proc. Kupfer enthielt.

Es geht daraus hervor, dass, wenn man Halbschwefelkupfer mit seinem 20fachen Gewicht Bleioxyd erhitzt, der ganze Schwefelgehalt oxydirt wird, denn sonst hätte sich bei 2.) ein Stein bilden müssen. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure, welche das bei dem Versuch beobachtete Aufschäumen bewirkt. Der Theorie nach sollte das vierfache Gewicht Bleioxyd hinreichen, aber in der Ausübung ist es nicht der Fall. Es bestätigt sich dadurch der Satz von Berthier, wonach Bleiglätte, wenn sie eine gewisse Menge Kupferoxydul aufgenommen hat, alle Wirkung auf das Schwefelkupfer verliert, obwohl beide Oxyde einzeln genommen es reduciren.

**Halbschwefelkupfer und schwefelsaures Blei.** Halbschwefelkupfer wird nach Berthier von schwefelsaurem Blei in der Weise zersetzt, dass das letztere gleichzeitig beide Elemente des ersteren angreift, so dass weder Kupfer noch eine Legirung von Kupfer und Blei dadurch entsteht. Das Product besteht lediglich aus einem Stein, welcher dem Anschein nach Blei enthält, und einer rothen Schlacke; um das Schwefelblei vollständig zu zersetzen, müsste man es mit seinem siebenfachen Gewicht schwefelsaurem Blei vermischen. Es würde dann nichts als eine aus den Oxyden des Bleis und des Kupfers bestehende Schlacke gebildet.

**Halbschwefelkupfer und Salpeter.** Die Einwirkung des Salpeters auf das Halbschwefelkupfer ist energisch; bei Abschluss der Luft und hinreichend Salpeter wird das Kupfer vollständig reducirt unter Bildung von schwefelsaurem Kali als Schlacke.

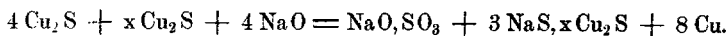
Um die Heftigkeit der Oxydation zu mässigen, ist es nöthig, dem Salpeter etwas kohlenensaures Alkali zuzusetzen. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Bei Ueberschuss von Salpeter bildet sich eine entsprechende Menge von Kupferoxyd.

**Halbschwefelkupfer und Aetznatron.** Aetznatron zersetzt nach Berthier das Halbschwefelkupfer theilweise unter Reduction von Kupfer und Bildung von Schwefelnatrium, sowie einer Doppelverbindung von

Schwefelkupfer mit Schwefelnatron. Die Gegenwart von Holzkohle wirkt wesentlich befördernd. Aus einem Gemisch von 1 Theil Halbschwefelkupfer mit 2 Theilen Aetznatron erhielt Berthier 0,32 Kupfer, aber aus einer Mischung von 1 Theil Halbschwefelkupfer 1 Theil Aetznatron und 0,4 Theile Kohle 0,54 Theile Kupfer. Folgende Gleichung erläutert die Reaction:



**Halbschwefelkupfer und kohlensaures Natron.** Ueber das Verhalten von kohlensaurem Natron zu Halbschwefelkupfer stellte R. Smith eine Reihe von Versuchen an.

1. Durch Erhitzen von 200 Gewichtstheilen Halbschwefelkupfer mit einer grösseren Menge kohlensaurem Natron im bedeckten Tiegel; man erhielt kein metallisches Kupfer, sondern nur eine Schlacke von schwarzbrauner Farbe und einen, dem Halbschwefelkupfer ähnlichen Stein. Wiederholung gab gleiches Resultat.

2. Eine Mischung von 200 Gewichtstheilen Halbschwefelkupfer, etwa 400 Gewichtstheilen kohlensaures Natron und 500 Gewichtstheilen Kohle, im Tiegel erhitzt. Das Product bestand aus einer krystallinischen, schwarzen Schlacke und einem spröden, sonst dem Kupfer ähnlichen König, welcher 61, bei einem zweiten Versuche 64 Gewichtstheile, also im Mittel 39 Proc. des Kupfergehaltes der ganzen Mischung ausmachte. Auch Berthier bestätigt, dass wenn eine Mischung von Kupfer und kohlensaurem Natron in dem Verhältniss von  $\text{Cu}_2\text{S} : 3 \text{CO}_2, \text{NaO}$  durch hohe Hitze im Kohlentiegel geschmolzen wird, eine fast vollständige Reduction des Kupfers erfolgt. Ebenso dass Erhöhung der Temperatur die Einwirkung der Reaction entschieden fördert. Endlich fand Berthier, dass das Halbschwefelkupfer beim Schmelzen von Perlasche theilweise reducirt wird, weil diese etwas kaustisches Natron enthält; mit 6 Theilen Perlasche auf 1 Theil Halbschwefelkupfer erhielt man 0,4 Theile metallisches Kupfer. Ein vermehrter Zusatz von Perlasche vermehrte das Kupfer nicht.

**Halbschwefelkupfer mit Aetzkalk und Aetzbaryt.** Aetzkalk und Aetzbaryt zersetzen das Halbkupfer, ähnlich den Alkalien, theilweise, wenigstens bei Gegenwart von Kohle. Das Kupfer bleibt zertheilt in der Masse, welche ihres Gehalts an Aetzbaryt oder Kalk wegen nicht schmilzt.

**Halbschwefelkupfer und Cyankalium.** Ueber das Verhalten von Halbschwefelkupfer zu Cyankalium stellte R. Smith folgende Versuche durch Glühen im bedeckten Tiegel an, wobei theilweise Reduction des Kupfers stattfand:

	1.	2.	3.	4.	5.
	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.	Gew.-Thle.
Halbschwefelkupfer . . . . .	100	100	100	50	50
Cyankalium . . . . .	400	800	1000	550	300
Kohle (Holz-) . . . . .	20	40	50	50	—
Kupfer reducirt {im 1. Versuch	46	43	41	23	20
„ 2. „	—	—	—	21	21

1. Das Kupfer war fein und weich. — 2. und 3. schwarze Schlacke. — 4. Mischung mit Kochsalz bedeckt. — 5. im Graphittiegel geschmolzen.

**Kupfer und Kupferoxydul.** Das metallische Kupfer hat die Eigenschaft, im geschmolzenen Zustande Kupferoxyd in erheblicher Menge aufzulösen. Damit gesättigtes Kupfer heisst in der Kunstsprache „übergar“ (englisch: dry copper). Das übergare Kupfer hat folgende Eigenschaften: Es ist warm- und kaltbrüchig, so dass ein gewöhnliches Kupfergussstück sich leicht entzweibrechen lässt. Der Bruch ist uneben, äusserst feinkörnig, nicht faserig; das Kupfer zeigt hie und da Blasenräume und Stellen wie Anflug von Kupferoxyd; es ist matt und von verhältnissmässig dunkler Farbe; wird es in Barren gegossen, so bildet es beim Erstarren eine der Länge der Form nach laufende, furchenartige Einsenkung. Das Kupfer kann mehr oder weniger übergar sein, je nach dem Oxydulgehalt. Zur Bestimmung dieses letzteren benutzte man eine Barre im hohen Grade übergares Kupfer von den Hafod-Kupferwerken, welche Dick im Laboratorium des Verfassers untersuchte.

1. Ein Stück davon wurde so dünn wie möglich ausgewalzt und in kleine Stücke zerschnitten. Man brachte 132,34 Gewichtstheile in eine mit einem Chlorkaliumapparate verbundene Verbrennungsröhre, leitete einen Strom von Wasserstoff durch und erhitzte als die Luft aus dem Apparat verdrängt war, auf die Rothgluth. Bei dieser Temperatur erwies sich das entweichende Gas (durch Geruch und Bleipapier) auffallender Weise schwefelwasserstoffhaltig. Im Lauf des Versuchs bildete sich in der Röhre ein leichter, metallartiger Beschlag. Seine Menge war für weitere Prüfung zu gering, doch fand man ihn bleihaltig und die Stelle, wo er sich abgesetzt, für Arsenik zu heiss. Der Versuch gab 1,93 Wasser, bei einer Wiederholung 1,82, entsprechend 10,21 resp. 9,34 Kupferoxydul. Für grössere Genauigkeit müsste das Kupfer weit feiner zertheilt sein.

2. Man suchte den Gehalt an Kupferoxydul aus dem Verlust zu bestimmen, welchen das Kupfer beim Schmelzen in Wasserstoff erlitt. Der Versuch geschah in einem Schmelztiegel mit durchbohrtem Deckel, durch welchen das Gasleitungsrohr mit dem Wasserstoff hindurchging. Selbst bei sehr allmählichem Erhitzen trat ein so starkes Spratzen ein, dass es unmöglich blieb, das Gewicht des Kupfers zu bestimmen.



3. Versuchte man eine gewogene Menge Kupfer in Salpetersäure aufzulösen, und in der Auflösung das Kupfer als Kupferoxyd zu bestimmen. Aus dem gefundenen Kupferoxyd berechnete man rückwärts das entsprechende metallische Kupfer, und durch Abziehen dieses von dem angewendeten übergaren Kupfer, den dem Oxydul entsprechenden Sauerstoffgehalt. Man fand in zwei Versuchen auf diese Art 17,04 und 17,74 Proc. Kupferoxydul; doch setzt diese Art von Berechnung eine Reinheit voraus, welcher das käufliche Kupfer nicht genügt.

Karsten fand in einem absichtlich übergar gemachten Kupfer, welches alle Hämmerbarkeit verloren hatte, 13,47 Proc. Kupferoxydul und das specif. Gewicht 8,0052, während es im weichen Zustande 8,7574 war. Nach demselben Beobachter wirkt das Kupferoxydul mehr auf Warm- als auf Kaltbruch. Bei einem Betrag von 1,1 Proc. ist das Kupfer nicht mehr ohne Kantenrisse hämmerbar und bei  $1\frac{1}{2}$  Proc. ist voller Kalt- und Warmbruch vorhanden.

In den Kupferhütten bezeichnet man den höchsten Grad der Hämmerbarkeit des Metalls mit dem Ausdruck „hammergar“ (engl. „at tough pitch“). In diesem Zustand wird das Kupfer in rechteckige Barren oder eine sonstige für Walze und Hammer geeignete Form gegossen; aber stets und absichtlich (aus nachher zu erwähnenden Gründen) mit Zusatz von etwas Blei. Hammergares Kupfer zieht sich in der Form nie zusammen, und bildet keine Furche an der Oberfläche. Der Bruch des hammergaren Kupfers ist eben, feinkörnig, ohne Fasern und Höhlungen, und zeigt nur in der Mitte zahlreiche Körner von lebhaftem Metallglanz. Seine Farbe ist eine lachsartige rothe, weder ins Purpur noch Orange ziehende. Es ist von Interesse, die Erscheinungen beim Uebergang des übergaren Kupfers zum hammergaren durch Reduction des Oxyduls zu studiren. Mit dem Fortschreiten dieser Reduction wird der Bruch mehr und mehr eben, und die Farbe blasser und blasser, während das Einsinken beim Festwerden mehr und mehr verschwindet.

Zerbricht man eine Probe von frisch aus dem Ofen genommenen, hammergaren Kupfer von wenigen Lothen, indem man sie mit dem Meissel anschrotet, bis zu dem Einschnitt einspannt und wiederholt hin und her biegt, so erscheint die Bruchfläche blassroth, äusserst feinfaserig und von charakteristischem Seidenglanz. Je öfter man hin und her biegen muss, um die Probe zu brechen, um so weicher und geschmeidiger ist das Kupfer.

Dick untersuchte (neben anderen Proben von käuflichem Kupfer) eine Probe von hammerbarem Kupfer aus der Hütte von Hafod, welche im Beisein des Verfassers gezogen war.

1. Als man einen Theil dieses Metalls im Wasserstoffstrom glühte, bildete sich Wasser. Bestimmungen desselben gaben kein übereinstimmendes Resultat, aber der höchste gefundene Werth entsprach 2,95 Proc. Kupferoxydul. Ebenso wurde, wie beim übergaren Kupfer, etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, und ein leichter Beschlag auf das Glas abgesetzt. Hammergares Kupfer, auf diese Weise im Wasserstoffstrom gegläht, verlor

seinen Glanz und wurde so brüchig, dass es nicht im Stande war, eine einzige Biegung ohne Bruch auszuhalten. Durch Ausglühen (in einer Atmosphäre von Wasserdampf zur Ausschliessung jeder Reduction und Oxydation) liess sich die Geschmeidigkeit nicht herstellen. Die nämliche Sprödigkeit nimmt das Kupfer an, wenn es statt in Wasserstoff in Kohlenoxyd oder Leuchtgas geglüht wird. Sie rührt wahrscheinlich von einer gewissen Schwammigkeit oder Porosität her, welche das Kupfer durch die Reduction des Oxyduls annimmt, und ist zu unterscheiden von derjenigen Sprödigkeit, welche vom Schmelzen des Kupfers in jenen reducirenden Gasen herrührt. Wenn man so geschmolzenes Kupfer zu dünnem Blech walzt (was seine geringe Dehnbarkeit eben noch zulässt) und das Blech in einem jener reducirenden Gase ausglüht, so nimmt seine Sprödigkeit nicht zu. Ebenso wenig verlor unter gleichen Umständen das geschmeidige, galvanisch niedergeschlagene Kupfer seine Weichheit.

2. Ein Versuch, den Gehalt an Kupferoxydul in käuflichem Kupferdraht, welcher stets hammergar gezogen wird, aus dem Gewichtsverlust durch Schmelzen in Wasserstoff zu bestimmen, schlug durch Spratzen fehl.

3. Dieselbe Schwierigkeit zeigte sich, als man eine vorhergewogene Menge Kupferdraht unter gereinigter Holzkohle schmolz, um aus dem Verlust bei der Reduction den Gehalt an Oxydul zu bestimmen. Doch konnten die Kupferkügelchen in diesem Fall durch Schlämmen von der Kohle getrennt und gesammelt werden. Wie weiter unten nachgewiesen wird, nimmt das Kupfer dabei keine oder eine nur verschwindende Menge von Kohle auf. Zwei Proben von Kupferdraht *A* (dickerer) und *B* (dünnerer) wurden dem Versuch unterworfen.

A. 218,24 Gew.-Th. verloren mit der Kohle geschmolzen 0,70 an Gewicht, entsprechend 3,10 Oxydul.

B. 176 Gew.-Th. verloren ebenso 0,635, entsprechend 3,37 Proc. Oxydul.

A. Enthielt 0,17 Proc. Blei, aber kein Antimon; specif. Gewicht 8,853.

B. Enthielt 0,29 Proc. Blei und 0,31 Proc. Antimon; specif. Gewicht 8,733. Eine Probe von käuflichem Kupferblech enthielt 0,27 Proc. Blei, aber kein Antimon. Sämmtliche beschriebene Proben wurden nach dem Schmelzen unter Kohle kantenrissig in der Hitze, verhielten sich aber in der Kälte völlig geschmeidig. Bei der Probe hammergaren Kupfers von den Hafod-Hütten stellte sich nach dem Schmelzen unter Kohle sogar Kaltbruch ein. Am wenigsten Kalt- oder Warmbruch zeigten bei gleicher Behandlung russische Kupfermünzen, was auf einen hohen Grad von Reinheit, wenn auch nicht in dem gleichen Maass wie bei galvanisch niedergeschlagenem Kupfer hinweist.

Verschiedene Versuche wurden angestellt, um hammergares Kupfer in Tiegel zu schmelzen, ohne den Gehalt an Kupferoxydul anzutasten. Man warf Kupferdraht in geschmolzenes Kochsalz oder Chlorcalcium und brachte es innerhalb dieser Salze zum Schmelzen, aber so behandeltes Kupfer liess

sich nicht mehr ohne Kantenrisse hämmern, obwohl galvanisch niedergeschlagenes Metall unter gleichen Umständen seine ganze Weichheit behielt. Hand in Hand mit dem Härterwerden des Kupfers ging ein sehr merklicher Gewichtsverlust, bei Kochsalz von 2,05 und 2,44 Proc. in zwei Versuchen, bei einem dritten mit weniger hoher Temperatur von 1,35; bei Chlorcalcium 7,17 Proc. Nach dem Auflösen des Kochsalzes blieb ein unlöslicher Kupfer und Chlor enthaltender Körper.

Hält man hammerbares Kupfer längere Zeit unter Kohle im Fluss, so bildet es beim Erkalten in einer engen Barrenform an der Oberfläche einen oft ziemlich hervorragenden Grat, während man im Augenblick des Festwerdens kleine Kupferkügelchen mit Heftigkeit wegsprühen sieht (Spratzkupfer). Das so geschmolzene erkaltete Kupfer ist brüchig, sein Bruch uneben und faserig, von vielen röhrenartigen Höhlungen durchsetzt, welche von Boden und Wänden nach jenem Grat hingerichtet sind und von einer Gasentwicklung zeugen; die Farbe ist blasser und mehr ins Orange ziehend. Offenbar verdankt jener Grat einer Zusammenziehung seinen Ursprung, in Folge welcher das im Innern noch flüssige Kupfer durch die halberstarnte Decke längs der Mittellinie, d. h. der Linie des schwächsten Widerstandes, durchbricht. In diesem Zustand nennt man das Kupfer „zu jung“ (overpoled im Engl.); die Eigenschaften, die es dann bietet, führen auf sein Verhalten zum Kohlenstoff zurück.

Nach Karsten <sup>1)</sup> nimmt Kupfer, wenn es in Kienruss eingebettet einige Stunden in der Hochrothglühhitze erhalten und dann geschmolzen wird, nicht mehr und nicht weniger als 0,2 Proc. Kohle auf und zeigt in diesem Zustand eine blassgelblich rothe Farbe, sehr lebhaften Metallglanz und Rothbruch. Schon 0,05 Proc. Kohlenstoff sollen hinreichen, das Kupfer kantenrissig zu machen, ohne jedoch eine Neigung zum Kaltbruch zu erzeugen. Zu junges Kupfer erhält durch Hämmern eine Härte und Neigung zur Brüchigkeit, die durch Nachglühen nicht wieder beseitigt wird; es ist daher zu plattirten Waaren nicht zu gebrauchen.

Karsten bemerkt zu diesen Angaben, dass es ungemeine Schwierigkeiten hat, die höchste Menge des Kohlenstoffs zu bestimmen, welche das Kupfer aufzunehmen vermag. Nach der von ihm angewandten Methode löst man das zu prüfende Kupfer in salpetersaurem Silber (8 bis 10 Grm. bedürfen etwa eine Woche Zeit), dann das abgeschiedene Silber in Salpetersäure, worauf der Kohlenstoff zurückbleiben soll; aber Karsten selbst giebt die Wahrscheinlichkeit einer Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohle zu, auch weist er nicht nach, ob Kohle die einzige Verunreinigung des Kupfers und ob der zuletzt gebliebene schwarze Rückstand auch wirklich Kohle und nur Kohle war.

Dass käufliches Kupfer unter Kohle geschmolzen die Eigenschaften annimmt, welche Karsten angiebt, ist seit lange bekannt. Vor einigen Jahren erhitzte der Verfasser eine vorzügliche Sorte Kupfer („best Selected“ von

<sup>1)</sup> System der Metallurgie Bd. V, S. 231.

Newton, Keates und Comp.) im fein zertheilten Zustand (durch Zerstossen des heisspröden Kupfers und Absieben) mehrere Stunden lang mit Holzkohlenpulver gemischt bei der Temperatur seines Schmelzpunktes. Nach dem Erkalten entfernte man das Kohlenpulver durch Blasen, schmolz das in kleinen runden Körnern zurückbleibende Kupfer unter Holzkohlenpulver um und goss es in eine Barrenform. Die Barre liess sich ohne Kantenrisse auswalzen und zu Draht ziehen; Barren von demselben Kupfer, vorher nicht mit Kohle behandelt, thaten dies nicht. Obwohl sich jenes Kupfer walzen liess, so verhielt es sich doch in der Rothglühhitze unter dem Hammer brüchig. Als man das Metall wiederholt unter verschiedenen Umständen, in Kohle oder an der Luft umschmolz, verhielt es sich stets kantenrissig. Ein Stückchen von dem gewalzten Kupfer mit dem Platinpol eines galvanischen Paares verbunden, durch den Strom zersetzt und auf den entgegengesetzten Pol niedergeschlagen, hinterliess nur eine höchst geringe Menge eines dunklen Körpers, worin jedoch kein Kohlenstoff nachweisbar war.

Im weiteren Verfolg dieses Verhaltens untersuchte Dick jenes Kupfer genauer und fand darin eine nicht unerhebliche Menge Silicium, etwas Phosphor und Eisen. Um die Rolle dieser Beimengungen ins Klare zu bringen, bediente er sich galvanisch niedergeschlagenen Kupfers von Elkington und Comp. in Birmingham, welches, wenn auch nicht absolut rein, doch ungleich reiner als käufliches Kupfer und bleifrei ist. Das Holzkohlenpulver wurde vor dem Gebrauch mit Salzsäure und Wasser gewaschen.

1. Galvanisch niedergeschlagenes Kupfer in kleine Stücke unter Kohle geschmolzen, war weder warm- noch kaltbrüchig.

2. Dieses Kupfer grösseren Stücken in Holzkohle eingebettet und etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zur Weissgluth erhitzt, wurde, um es am Boden des Tiegels zu sammeln, mit Holz umgerührt und ausgegossen.

3. Mehrere Stücke davon wurden etwa eine Stunde lang im bedeckten Tiegel einer der Weissgluth nahekommenden Temperatur ausgesetzt und langsam erkalten lassen.

Beide Kupferproben (2 und 3), den Arbeitern von Birmingham übergeben, liessen sich gut auswalzen und zu ziemlich feinem Draht ausziehen; man erklärte das Kupfer nicht gerade für eine gute Sorte, aber zu allen Verwendungen brauchbar.

4. Ein Stück des bei dieser Gelegenheit erhaltenen Blechs wurde, um es von etwa anhängendem Fett zu befreien, mit kochendem Aetzkali gereinigt, gewaschen und getrocknet. Die Probe wog 221,1 Gew.-Thle. Man setzte sie unter Kupfervitriollösung in einen Platintiegel ein, den man mit dem positiven Pol einer Batterie verband, während ein Stück Kupferblech als negativer Pol darüber befestigt wurde. Indem man auf diese Weise die Kupferprobe unter sorgfältiger Abhaltung des Staubs auflöste, blieb zuletzt ein geringer Rückstand, der noch etwas Kupfer enthielt; nach dem Ausziehen dieses mit angesäuerter Eisenchloridlösung wog der ausgewaschene nunmehr von Farbe dunkelgraue, fast schwarze Rückstand

0,08 Gew.-Thle. Auf dem Platinblech geglüht entwickelte er einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und verglimmte unter Hinterlassung von etwas wenigem Asche; 0,012 Grm. davon schob man in Platinfolie gewickelt in eine Glasröhre, deren eines Ende unter Barytwasser tauchte, während unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln Luft durchgeleitet wurde. Beim Erhitzen beschlug der kältere Theil des Rohrs mit einem schwefelgelben Anflug und mit eintretender Rothglühlitze bildete jede Luftblase einen weissen Niederschlag im Barytwasser. Es blieben auf dem Bleche 0,03 Grm. einer unverbrannten röthlichen Substanz zurück, die sich fast ganz in Chlorwasserstoff auflöste, bis auf eine Spur wahrscheinlich von Kieselerde aus dem Silicium des Kupfers. Die Lösung enthielt eine Spur von Eisen, aber kein Kupfer, ihre Menge war zu gering für weitere Prüfung. Die Fällung im Barytwasser brauste mit Chlorwasserstoffsäure auf, ob sie aber deswegen kohlenaurer Baryt und der unlösliche Theil des Kupfers Kohle war, ist zweifelhaft, denn auch schwefligsaurer Baryt würde sich so verhalten haben. In der That fand man 0,05 Proc. Schwefel in dem Kupfer, wahrscheinlich als Kupfervitriol in den Poren des galvanischen Kupfers zurückgeblieben, der beim Schmelzen mit dem Kupfer Halbschwefelkupfer bildet.

5. Ueber der Mündung einer Barrenform liess man eine starke Leuchtgasflamme brennen und goss durch diese unter Holzkohle geschmolzenes galvanisches Kupfer ein. Es zog sich bei der Abkühlung stark zusammen, liess sich aber ohne Nachlassen mit einigen Kantenrissen walzen. Man reinigte eine Probe des Blechs vom Oel wie vorher, beizte es dann kurze Zeit in Salpetersäure und nahm schliesslich diese durch Waschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser weg. So gereinigt brachte man es in eine Flasche mit angesäuerter Lösung von Eisenchlorid mit etwas Kochsalz versetzt, digerirte mehrere Tage im Wasserbade und liess den Inhalt während einer Nacht sich ruhig absetzen. Nach Abziehen der klaren Flüssigkeit mit dem Heber, und Auswaschen blieb ein schwarzer Rückstand von 0,16 Gew.-Thln. Ein sehr kleiner Theil davon auf dem Platinblech erhitzt, erglühte einen Augenblick und hinterliess eine schwarze Substanz, welche bei gesteigerter Hitze schmolz. Der Rest mit einem schwachen Ueberschuss vorher an der Luft geschmolzener Bleiglätte gemischt, wurde in einem Glasrohr erhitzt, welches in einer gewogenen Vorlage einige Körner Kalihydrat enthielt; es trat theilweise Reduction ein und bildeten sich einige Bleikörner, während das Kalirohr um 0,45 Gew.-Thle. zunahm.

6. Als man zwischen 600 und 700 Gew.-Thle. zerfeiltes galvanisch gefälltes Kupfer, welches zuvor unter Holzkohle geschmolzen worden, mit frisch ausgeglühtem chromsauren Blei in einer Verbrennungsröhre mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbrannte, sah man kein Gas durch den Kaliapparat gehen, als man aber gegen Ende der Verbrennung etwas Luft durch den Apparat sog, nahm der Kaliapparat um 0,115 zu. Angenommen, dies sei Kohlensäure aus mit dem Kupfer verbunden gewesenem Kohlenstoff, so betrüge der letztere nur Tausendtheile von Procenten des Kupfers.

Diese Thatsachen stellen allerdings nicht fest, dass das Kupfer in der Hitze mit Kohle behandelt sich damit verbindet; sie stellen lediglich wahrscheinlich hin, dass das Kupfer sich unter diesen Umständen mit einer kleinen Quantität Kohlenstoff zu verbinden vermag. Ein Umstand von praktischer Wichtigkeit geht jedoch daraus hervor, nämlich der, dass verhältnissmässig reines Kupfer durch Erhitzen mit Kohle nicht spröde wird, wie sich theilweise auch aus dem Folgenden ergibt.

**Zu junges Kupfer** („overpoled copper“), wie es in England gewonnen wird, ist das Product der Behandlung von übergarem Kupfer mit Kohle oder kohlenhaltiger Materie in der Schmelzhitze. Es fragt sich, ob die merkwürdige Aenderung, welche das Metall dabei erfährt, lediglich eine Folge der Reduction des im Kupfer enthaltenen Oxyduls, oder der Aufnahme von Kohlenstoff, oder endlich von beiden zugleich ist. Die auffallendste Eigenschaft des zu jungen Kupfers ist die Sprödigkeit; aber das im Verhältniss sehr reine, galvanisch gefällte Kupfer wird durch Schmelzen unter Kohle weder warm- noch kaltbrüchig. Ebenso beim Erhitzen im Wasserstoff. Ja ein Theil davon konnte sogar zur dünnsten Folie ohne Kantensrisse ausgewalzt werden. Reines Kupfer mit Kohle geschmolzen und zu junges Kupfer sind also weitaus verschiedene Dinge; und es folgt daraus, dass die Brüchigkeit des zu jungen Kupfers in der Gegenwart von sonstigen fremden Beimengungen beruht, welche sich in dem käuflichen Kupfer erwiesenermaassen vorfinden, wie z. B. Blei und Antimon, die immer in sehr geringer Menge vorhanden, dennoch hinreichen mögen, um die Brüchigkeit zu veranlassen. Das hammergare Kupfer muss dieselben Verunreinigungen enthalten und ist dennoch in der Hitze wie in der Kälte dehnbar, es enthält aber auch eine nachweisbare Menge von Kupferoxydul, welche, ohne das Metall spröde zu machen, nicht entfernt werden kann; sie scheint daher ebenfalls eine Bedingung der Dehnbarkeit zu sein. Zu demselben Schluss ist schon Karsten<sup>1)</sup> gekommen, indem er sich dahin ausspricht, dass das Kupferoxydul die Dehnbarkeit des reinen Kupfers ebenso beeinträchtigt, wie es in einem gewissen Verhältniss die Dehnbarkeit des unreinen befördert. Alle fremden Beimengungen, bemerkt er weiter, wirken mehr auf Warmbrüchigkeit, welche das Kupferoxydul vermindert, so lange es nicht  $1\frac{3}{4}$  bis 2 Proc. übersteigt.

Schon vorhin wurde erwähnt, dass hammergares Kupfer in der Form von Draht oder Folie durch Ausglühen in Wasserstoff oder Kohlenoxyd unterhalb des Schmelzpunktes sehr spröde wird; da diese Gase nicht wohl anders wirken können, als indem sie das Kupferoxydul des Metalls reduciren, so ist die Vermuthung nahegelegt, dass selbst das nicht schmelzende Kupfer keinen Sauerstoff (Kupferoxydul) entbehren kann, ohne einen entsprechenden Grad von Sprödigkeit anzunehmen. Angenommen, dass sich dieses wirklich so verhält, so muss diejenige Menge Kupferoxydul, welche

<sup>1)</sup> System der Metallurgie Bd. V, S. 248.

die höchste Dehnbarkeit bedingt, auch von der Menge der fremden Beimengungen abhängen. Es ist kaum nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass das Kupfer bei dem Uebergang von dem hammerbaren zu dem jungen Kupfer im Maximum sein Kupferoxydul allmähig und zuletzt vollständig verliert, so dass Kupfer, welches nicht im höchsten Grade zu jung ist, noch etwas Kupferoxydul enthält.

Von der Art, wie das Kupferoxydul wirkt, kann man sich bis jetzt keine Rechenschaft geben. Ob seine Wirkung eine rein mechanische, oder ob die fremden Beimengungen etwa dadurch unschädlich gemacht werden, dass sie sich mit dem Kupferoxydul verbinden, darüber müssen weitere Versuche entscheiden. Auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass die fremden Beimengungen es ungewiss lassen, ob der ganze Sauerstoffgehalt des Kupfers darin ausschliesslich als Bestandtheil des Kupferoxyduls enthalten ist; wenigstens hat man in einem aus nickel- und antimonhaltenden Erzen geschmolzenen Kupfer Kupferglimmer  $[12(\text{Cu}, \text{Ni})\text{O} + \text{SbO}_3]$ <sup>1)</sup> beobachtet, welcher Kupferoxyd und nicht Oxydul enthält.

Es bleibt noch zu untersuchen übrig, worauf die Eigenschaft des zu jungen Kupfers beruht, beim Erkalten in der Form zu steigen oder einen Grat zu bilden.

1. Galvanisch gefälltes Kupfer, unter Kohle geschmolzen und unter Kohle erkaltet, steigt nicht, sondern zeigt im Gegentheil eine Einsenkung der Oberfläche. In einer Probe der Sammlung der Bergschule zu London ist die Einsenkung sehr bedeutend und mit farrenkrautartigen Kupferkrystallen besetzt, wie dies bei vielfachen Versuchen gleicher Art beobachtet wurde. Ein anderer wichtiger Umstand ist, dass solches Kupfer auf dem Bruch niemals Höhlungen oder Blasenräume zeigt.

2. Wenn das nämliche, galvanisch gefällte, unter Holzkohle geschmolzene Kupfer ohne weitere Vorsicht und wie gewöhnlich in die Form gegossen wird, so steigt die Oberfläche und bildet zuweilen einen Grat in der Mitte. Es scheint sich während des Erkaltes Gas zu entwickeln, wodurch zuweilen Spratzen eintritt. Ist dies der Fall, so wird die Oberfläche des Metalls rauh, aber ziemlich flach, ist es nicht der Fall, so bleibt sie glatt, bildet aber einen Grat in der Mitte. Der Bruch einer solchen Kupferbarre zeigte auf dem Bruch viele convergirende, röhrenartige Höhlungen mit kraterartigen Ausmündungen. Die innere Wand dieser Höhlungen zeigte überall blankes Metall ohne Spur von Oxydation. Zuweilen tritt an die Stellen dieser röhrenartigen Höhlungen eine kleinblasige, schwammige Beschaffenheit des Metalls, welche Zustände in einander übergehen. Je feiner die Höhlung der Blasen, um so glatter die Oberfläche. Das specifische Gewicht bei einer Probe der ersten Art war 8,211 bis 8,285, das der zweiten Art (mit Grat) 7,851.

3. Dasselbe Kupfer wie 2.) durch die Leuchtgasflamme in die Form gegossen, zeigte nach dem Erkalten eine glatte, glänzende Oberfläche und

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Chem. Metallurgie S. 210.

statt dem Grat eine Einsenkung und denselben Anschein von krystallinischer Beschaffenheit, wie wenn es unter der Kohle erkaltet. Der Bruch des durch Leuchtgas gegossenen Kupfers ist bemerkenswerth durch seine Dichte, seine zarte Lachsfarbe und seinen Seidenglanz. Um unter Holzkohle geschmolzenes Kupfer frei von Blasenräumen zu erhalten, ist besondere Vorsicht nöthig; es geschieht in der Art, dass man den Tiegel mit einem Deckel bedeckt, und in den Umfang desselben zwei Löcher bohrt, ebenso bedeckt man die Form mit einem Eisenblech mit zwei Löchern; bei beiden lässt man das Leuchtgas in das eine Loch ein-, aus dem andern ausströmen, und giesst das Metall durch den austretenden Gasstrom in die Form; die Luft, welche durch das eine Loch des Tiegeldeckels eintritt, während das Metall durch das entgegengesetzte ausfließt, wird sogleich durch die im Tiegel befindliche Holzkohle unschädlich gemacht. Der Unterschied, ob die Atmosphäre, in welcher der Guss stattfindet, reducierend oder oxydierend wirkt, ist von höchstem Belang für die Beschaffenheit des Kupfers, auch hat man es durch Anwendung oder Unterlassung jener Handgriffe völlig in seiner Gewalt, aus ein und demselben Tiegel nach Belieben eine poröse oder eine dichte Barre Kupfer zu giessen. Auch wenn man in die Form feines Holzkohlenpulver und den Tiegel beim Giessen möglichst nahe an dasselbe bringt, erhält man dichtes Kupfer. Beide Arten von Kupfer unterscheiden sich in der Farbe, aber bei der Beurtheilung derselben kommt viel auf das Licht an. In einer gewissen Stellung ist der Unterschied sehr gering; in einer andern Stellung sticht das poröse Kupfer durch eine tiefe Lachsfarbe ab, welche das dichte niemals zeigt; dagegen besitzt dieses allein Seidenglanz.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich das Steigen der Oberfläche des Kupfers als Folge einer Gasentwicklung und die Gasentwicklung als Folge einer Oxydation während des Ausgiessens. Man könnte denken, die Luft werde beim Guss anfangs nur mechanisch eingeschlossen, und es sei nachdem sie ihren Sauerstoff abgegeben, nur der übrig gebliebene Stickstoff, welcher das Kupfer porös mache, aber das Leuchtgas müsste dann nothwendig das Gleiche thun, was nicht der Fall ist. Möglich wäre indessen, dass das Kupfer sich gegen beide Gase ungleich verhält. Ist dies nicht, so bleibt nur übrig anzunehmen, dass die Porosität von einer Gasentwicklung durch Sauerstoff während des Gusses herrührt. Man hat jedoch nie versucht, reines Kupfer durch die blosse Luft auszugießen. Liefert dieser Versuch einen dichten Guss, so kann die fragliche Erscheinung nur der Einwirkung des Sauerstoffs auf die fremden Verunreinigungen zugeschrieben werden. Man erinnert sich aber, dass das galvanisch niedergeschlagene Kupfer 0,02 Schwefel enthält (entsprechend 0,22 Halbschwefelkupfer). Diesen würde der Sauerstoff der Luft in schweflige Säure verwandeln; ebenso den beim Schmelzen des Kupfers unter Kohle aufgenommenen Kohlenstoff in Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Die Annahme, dass schmelzendes Kupfer Sauerstoff aus der Luft verschlucke und auflöse, und beim Festwerden gasförmig wieder entwickle, ohne sich



inzwischen chemisch damit zu verbinden — womit man die Porosität erklären wollte —, bedarf jedenfalls mehr Beweise, als ihr zur Seite stehen.

**Kupfer und Stickstoff.** Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Kupfer ist von verschiedenen Chemikern untersucht worden; sie stimmen jedoch nur in dem Punkte überein, dass das Kupfer in diesem Gas geglüht einen hohen Grad von Sprödigkeit annimmt. Einige wollten die Ursache dieser Veränderung in der Annahme eines andern allotropischen Zustandes des Metalls, Andere in der Aufnahme von Stickstoff erblicken. Dick fand im Laboratorium des Verfassers Folgendes: Wenn Draht aus galvanisch gefälltem, oxydulfreiem Kupfer in Ammoniakgas geglüht wird, so leidet es keine Veränderung und bleibt vollständig weich; käufliches Kupfer wurde unter gleichen Umständen ausserordentlich brüchig, und verlor an specifischem Gewicht, während sich Wasser bildete. In einem Falle ging das specifische Gewicht eines Kupferdrahtes, welcher 0,17 Proc. Blei, aber kein Antimon enthielt, von 8,733 auf 8,64 zurück. Wurde der Draht vor der Behandlung in Ammoniak in Wasserstoff oder unter Holzkohle ausgeglüht, so blieb er unverändert weich. Es geht daraus hervor, dass der Wasserstoff des Ammoniaks in der Seite 267 entwickelten Weise wirkt, nur wäre sich noch zu vergewissern, dass das Kupfer in Ammoniak spröder wird, als in Wasserstoff oder Kohlenoxyd. Schrötter<sup>1)</sup> überzeugte sich, dass fein zertheiltes, aus Kupferoxyd reducirtes Kupfer bei der Rothglühhitze von Ammoniak chemisch unverändert bleibt, wie auch zu erwarten stand, da solches Kupfer oxydulfrei ist. Es gelang ihm jedoch, eine bestimmte Verbindung von Kupfer und Stickstoff durch Behandeln des Kupferoxyds mit Ammoniak bei der Temperatur des kochenden Leinöls darzustellen. Sie hatte die Formel  $\text{Cu}_4\text{N}$  und zersetzte sich schon unterhalb der Rothglühhitze. Es ist nach Berzelius<sup>2)</sup> ein dunkel olivengrünes Pulver, welches auf dem Probirsteine einen messinggelben Strich giebt.

**Kupfer und Phosphor** sind sehr geneigt sich zu verbinden. Trägt man Phosphor in schmelzendes Kupfer ein, so wird er begierig aufgenommen; nach dem Verfasser enthielt das Product in einem Falle 9,6, in dem andern Falle 11 Proc. Phosphor. Geringe Mengen Phosphor sind ohne Einfluss auf die Farbe des Kupfers; grössere Mengen färben es grau. Kupfer mit 0,5 Proc. Phosphor ist gänzlich rothbrüchig und lässt sich nur in der Kälte walzen. Ein kleiner Gehalt an Phosphor gestattet noch einen gesunden Guss, der sich beim Erkalten etwas zusammenzieht; er vermehrt Schmelzbarkeit und Härte des Kupfers, und macht es bei zunehmendem Gehalt zuletzt in der Kälte spröde. Solches Kupfer erscheint völlig homogen; es ist (bei 11 Proc. Phosphor) so hart, dass es kaum von der Feile angegriffen wird und eine schöne Politur annimmt, welche jedoch wegen zu baldigem Anlaufen keine Dauer hat. Eine dar-

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. Bd. XXI, S. 86. — <sup>2)</sup> Berzelius, Jahresber. Bd. XXI, S. 86.

aus gegossene Glocke gab einen reinen, wohlklingenden Ton, aber weniger schön als Glockenmetall. Bei der Darstellung des Phosphorkupfers sind eiserne Geräthe zu vermeiden, denn ein mit einem Eisenstab umgerührtes Phosphorkupfer enthielt:

Kupfer 95,72, Eisen 2,41, Phosphor 2,41, Summe 100,54.

Es hinterliess, mit verdünnter Salpetersäure digerirt, einen schwarzen Rückstand von Phosphoreisen ( $\text{Fe}_3\text{P}_2$ ). Trotz des Gehalts von beinahe  $2\frac{1}{2}$  Proc. Phosphor und Eisen könnte man es in den Fabriken von Birmingham ohne Schwierigkeit walzen und zu feinem Draht ausziehen<sup>1)</sup>. Auch Berthier<sup>2)</sup> führt schon an, dass eine geringe Menge Phosphor das Kupfer sehr hart, und für schneidende Werkzeuge sehr geeignet macht. Nach der Erfahrung des Verfassers bedingt  $\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. Phosphor noch eine sehr mässige Härte. Berzelius<sup>3)</sup> sah eine Federmesserklinge von Phosphorkupfer, welche die Farbe des Kupfers hatte, sich aber alsbald an der Luft schwärzte. Diese Angabe ist auffallend, weil ein solcher Grad von Härte einen Phosphorgehalt voraussetzt, welcher sonst eine graue Farbe bedingt. Der höchste Betrag von Phosphor, welchen das Kupfer in hohen Hitzgraden zurückhält, soll nach Berzelius 7,7, nach Berthier 20 Proc. betragen. Die folgenden Versuche sind in dem Laboratorium des Verfassers angestellt.

1. (R. Smith.) Durch Reduction von 860 Gewichtstheilen trocknen phosphorsauren Kupfers ( $2\text{CuO}, \text{PO}_3 + \text{HO}$ , Fällung von schwefelsaurem Kupfer und phosphorsaurem Natron) mittelst 240 Gewichtstheilen Holzkohle bei starker Rothglühhitze erhielt man einen spröden, eisengrauen König von krystallinischem Bruch von 200 Gewichtstheilen.

2. Als derselbe ein Gemisch von 1000 Gewichtstheilen trockenem phosphorsauren Kupfer, 200 Kohle, 500 Stärke und 500 trockenem kohlen-sauren Natron erhitzte wie vorher, so erhielt er eine kohlige Masse, worin metallische Kügelchen zertheilt waren; man schmolz diese unter Verdoppelung des Sodazusatzes um, worauf man neben wenigen Kügelchen einen König erhielt zusammen von 210 Gewichtstheilen. Der Bruch dieses Königs war grobkörnig, mehr oder weniger porös, und seine Farbe fast die des weissen Roheisens; an der obern und untern Fläche fanden sich kleine, sehr glänzende Krystalle.

3. (A. Dick.) Ein Gemisch von Knochenasche, Quarzsand und Kupferspänen, ebenso eine zweite gleiche Mischung, nur ohne Sand, wurden beide in demselben Ofen eine Stunde lang weiss geglüht. In beiden Tiegeln fanden sich in kohligter Masse zertheilte Kupferkörner, einige grau und spröde, andere kupferfarbig und dehnbar; sie lösten sich sehr leicht in Salpetersäure. Die aus der quarzfreien Mischung gewonnenen Körner gaben durch Umschmelzen eine Probe von ebenem, feinkörnigem, etwas krystallinischem Bruch und hohem Phosphorgehalt.

<sup>1)</sup> Chemic. Gazett. T. V, p. 1. — <sup>2)</sup> Traité des Essais T. II, p. 410. — <sup>3)</sup> Berzelius, Lehrb. Uebers. v. Wöhler. Bd. III, S. 310. 1836.

**Kupfer und Arsenik.** Arsenik-Kupfer lässt sich ebenfalls durch Eintragen von Arsenik in schmelzendes Kupfer darstellen, aber es wird zu viel von ersterem verflüchtigt. Bei geringen Mengen von Arsenik verhält sich das Kupfer in Bezug auf den Guss, auf die Walze und den Drahtzug ganz wie bei Phosphor. R. Smith schmolz, eine arsenikreichere Verbindung darzustellen, nach Berthier's Vorschrift, 500 Gewichtstheile Kupfer, 1000 arsenige Säure, 1000 kohlen-saures Natron und 500 Stärke innig gemischt bei der Rothglühhitze. Er erhielt einen mit etwas schwarzer Schlacke bedeckten König von 760 Gewichtstheilen, hart und spröde, an der obern und untern Fläche von krystallinischem Bruch und dunkelblaugrauer Farbe, welcher vor dem Löthrohre in der Rothglühhitze schmolz und stark nach Arsenik riechende Dämpfe ausstieß. Angenommen, das Kupfer sei vollständig in den König übergegangen, so entspricht der Gewichtszuwachs 34,2 Proc., was nicht für die von Berthier vorgeschlagene Formel  $\text{Cu}_2\text{As}_2$  zureicht. Berthier<sup>1)</sup> theilt noch folgende Beobachtung mit: Das nach seiner Vorschrift dargestellte Arsenikkupfer verändert sich selbst bei den höchsten Hitzgraden nicht; mit Kupfer zusammengeschmolzen bildet es stets, welches auch die zugesetzte Quantität sein mag, ein völlig homogenes Product, ohne Abscheidung von Kupferkörnern. Mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes Kupfer erhält man ein halb dehnbares, rothgraues Product von etwas faserigem Bruch und politurfähig. Es erleidet beim Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien oder schwarzem Fluss keine Veränderung, dagegen wird es stark von schmelzendem Salpeter angegriffen, aber das Kupfer erst, nachdem aller Arsenik oxydirt ist, so dass sich bei einem geeigneten Verhältniss des anzuwendenden Salpeters der Arsenik rein abscheiden lässt. Ebenso beim Erhitzen von Kupferoxyd oder arsen-saurem Kupferoxyd mit Arsenik-Kupfer, wobei sich arsenige Säure entwickelt; hat die Luft dabei Zutritt, so wirkt sie röstend auf das Arsenik-Kupfer, indem Arsenik ausgetrieben wird, und es ist dann weniger Kupferoxyd oder arsenig-saures Kupfer nöthig.

Kupferoxyd kann bei der Rothglühhitze nicht in Verbindung mit arseniger Säure existiren, weil diese es alsdann unter Bildung von Arsen-säure zu Oxydul reducirt. Das Product dieser Zersetzung enthält arsen-saures Kupferoxydul, einen sehr leichtflüssigen, die Tiegel leichter als Silberglätte durchfressenden Körper von tiefrother Farbe.

**Kupfer und Silicium.** Eine Verbindung von Kupfer mit Silicium lässt sich durch Glühen des feinzertheilten Metalls mit einem grossen Ueberschuss von Quarzsand und Kohle in einer mehrere Stunden anhaltenden Weissglühhitze herstellen. Man erhält das Siliciumkupfer in Körnern, welche man sammelt und durch Umschmelzen vereinigt. Aus auf diese Weise im Laboratorium des Verfassers dargestelltem Siliciumkupfer hatte die Bronzefabrik von Cottam in London die Güte, eine Medaille zu gies-

<sup>1)</sup> Traité des Essais T. II, p. 410.

sen. Der Guss fiel befriedigend aus, erforderte aber höhere Hitze zum Schmelzen als Bronze. Dick fand in diesem Siliciumkupfer 1,82 Proc. Kieselerde bei einem specif. Gewichte von 8,7. Es sieht dem Geschützmetall ähnlich in der Farbe, ist zähe und viel härter als Kupfer. Es liess sich in der Kälte walzen und hämmern, verhält sich aber durchaus rothbrüchig. Die Härte, die es durch Hämmern gewinnt, verliert es beim Ausglühen. An der Luft läuft es rasch an; in Salpetersäure getaucht, wird es schwarz, behält aber seine Farbe in einem Gemisch von Salpeter mit Fluorwasserstoffsäure. Eine Probe Siliciumkupfer enthielt mehr Silicium als jene Metalle, doch wurde nicht bestimmt, wieviel im höchsten Falle an Silicium das Kupfer aufzunehmen vermag. Eine an Silicium reichere Verbindung lässt sich durch Erhitzen von feinertheiltem Kupfer mit Fluorsiliciumkalium (-Natrium) und Natriummetall (Deville) darstellen. Henry will auf diese Weise ein Product mit 10 bis 11 Proc. Silicium erhalten haben. Der Verfasser fand die Farbe der auf diese Weise dargestellten Verbindung von gelb bis zum Grauweissen wechselnd, je nach dem Siliciumgehalte, sehr hart, höchst spröde, leicht zu pulvern, auf dem Bruch von ausgezeichnetem Glanze; das Ansehen der Bruchfläche ähnelt der des Glases, wie bei den Legirungen von 2 Thln. Zink und 1 Thl. Kupfer, läuft aber in der Luft bald gelb an. Die Verbindung ist leichtflüssiger als Kupfer, wird stark von verdünnter wie concentrirter Salpetersäure angegriffen; die Lösung giebt einen dunkelgrauen Absatz und gelatinirt beim Abdampfen. Ein 5,2 Proc. Silicium enthaltendes Kupfer war gelbweiss, von hohem Glanze auf der Schnittfläche und leicht zerbrechlich, dabei schwer von der Feile angreifbar, leichtflüssiger wie Kupfer und von krystallinischem Bruch.

**Specifisches Gewicht.** Die Schwierigkeit, Kupfer dicht und blasenfrei zu erhalten, ist wohl die Ursache der Abweichung in den Angaben des specifischen Gewichts. Berzelius fand dasselbe für das gegossene Kupfer = 8,83; bei demselben Kupfer, zu einer zwei Linien starken Stange ausgezogen, = 8,9463, und nach dem Auswalzen derselben der Länge nach = 8,9587. Marchand und Scheerer<sup>1)</sup>, welche diesem Gegenstand ein eingehendes Studium gewidmet haben, kamen zu folgenden Resultaten: Unter Flussspath oder einer Mischung von diesem mit Glas geschmolzen fiel das Kupfer stets blasig aus, während die Zusätze unvollkommen flossen; unter einer Mischung von Borax und Glas, Soda, Soda und Glas, Kochsalz, oder Soda und Kochsalz fiel das Kupfer von gutem Ansehen bei gut geflossenen Zusätzen aus. Die glänzendste und glätteste Oberfläche nahm es beim Schmelzen unter Glas mit Borax an. Drei Proben des reinsten russischen Kupfers, auf diese Weise geschmolzen, liessen dem Ansehen nach auf vollkommen tadelfreien Guss schliessen, und doch waren die specifischen Gewichte sehr verschieden, nämlich 8,089 — 7,720 — 8,132. Beim Durchschneiden mit der Laubsäge zeigten die Proben

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXVII, S. 193.

sich voller Blasen, besonders in der Mitte, und hart unter der Oberfläche, welche eine warzige Erhöhung besass. Da die fraglichen Proben alle rasch abgekühlt waren, so wiederholte man die Schmelzung unter Glas, unter Glas mit Kochsalz und unter Kochsalz allein bei sehr langsamer Abkühlung; die specifischen Gewichte stiegen alsdann respective auf 8,762 — 8,586 — 8,899. Langsame Abkühlung scheint daher das specifische Gewicht zu vergrössern. Die unter Kochsalz geschmolzene Probe war völlig frei von Blasenräumen und von ebener Oberfläche. Marchand und Scheerer bemerken hierzu, dass der einzige Fluss, welcher blasen-freies Kupfer gab, ein sauerstofffreier war, und geben der Möglichkeit Raum, dass die sauerstoffhaltigen Flüsse die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft vermitteln, sowie dass der aufgenommene Sauerstoff bei dem Erkalten wieder frei werde und die Blasen bilde. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Erklärung ist schon oben berührt worden; die Analogie mit dem geschmolzenen Silber kann nichts für das Kupfer beweisen, denn bei dem Schmelzpunkt des Silbers hört seine Verwandtschaft zum Sauerstoff auf, während sie bei dem schmelzenden Kupfer noch sehr energisch ist. Ueber das specifische Gewicht des unter Salz geschmolzenen Kupfers wurden sechs Beobachtungen angestellt: vier mit Cement- und zwei mit feinstem russischem Kupfer. Man fand die specifischen Gewichte respective 8,899 — 8,885 — 8,907 — 8,891 — 8,921. Ob diese Unterschiede noch von eingeschlossener Luft oder von Wägungsfehlern herrühren, mag dahingestellt bleiben; immerhin ist die höchste Zahl als die richtigste zu betrachten.

Weitere Versuche hatten die Einwirkung eines hohen Drucks auf das specifische Gewicht zum Gegenstand. Sechs verschiedene Proben Kupferdraht von 0,006 Meter Stärke und den specifischen Gewichten von resp. 8,935 — 8,933 — 8,939 — 8,933 — 8,934 wurden unter Kochsalz umgeschmolzen und das specifische Gewicht vor und nach der Pressung mit der hydraulischen Presse in einem stahlmörserartigen Apparat bestimmt:

	Druck. Pfund auf 1 Zoll (pr.)	Specif. Gewicht	
		vor der Pressung	nach der Pressung
Cementkupfer . .	100000	8,899	8,919
	150000	8,885	8,928
	300000	8,907	8,931
	100000	8,891	8,922
Russisches Kupfer	200000	8,891	8,927
	212500	8,921	8,930

Das specifische Gewicht nimmt also unter Druck zu, aber um so kleine Beträge, dass die Vermehrung kaum anders als kleinen Undichtheiten im Guss zugeschrieben werden kann.

Weiter untersuchte man den Einfluss des Drahtzuges auf die Dichte des Kupfers. Es diente dazu eine Probe des feinsten Demidoff-Kupfers, welches kaum eine Spur von fremden Stoffen enthielt. Die nachstehend bezeichneten Drähte wurden aus einem gehämmerten cylindrischen Stabe gezogen.

Die Proben sind in der Ordnung aufgeführt, wie sie mit abnehmender Dicke aus dem Drahtzug auf einander folgen. Die Wägungen sind bei 18°C und 752<sup>mm</sup> Bar. vorgenommen.

	Durchmesser	Specif. Gew.
1. Geschmiedeter Stab . . . . .	55 <sup>mm</sup>	8,9353
2. Desgl. . . . .	26	8,9445
3. Draht, vor dem Ziehen nachgelassen . . . . .	22,2	8,9435
4. Desgl. . . . .	19	8,9454
5. Desgl. . . . .	15,9	8,9437
6. Desgl. . . . .	13	8,9469
7. Desgl. . . . .	11,2	8,9432
8. Desgl. . . . .	10,2	8,9488
9. Draht in der Rothgluth nachgelassen . . . . .	9,6	8,9391
10. Desgl. . . . .	8,4	8,9459
11. Desgl. . . . .	7,7	8,9438
12. Desgl. . . . .	6,3	8,9450
13. Desgl. . . . .	5,5	8,9414

Nach Marchand und Scheerer wird also das specifische Gewicht des Kupfers durch den Drahtzug etwas vermehrt, dabei nimmt es jedoch nicht an Härte zu.

Das specifische Gewicht von ungeschmolzenem, galvanisch niedergeschlagenem Kupfer in vier Proben sorgfältig bestimmt gab 8,914 — 8,900 — 8,905 — 8,843. Der Unterschied dieser Bestimmungen mag in der mehr oder weniger lückigen Beschaffenheit des Kupfers liegen. Bestimmungen des specifischen Gewichts von galvanisch niedergeschlagenem Kupfer von Dick im Laboratorium des Verfassers angestellt, gaben folgende Resultate:

Stück blasiges Kupfer, gewöhnlich gegossen . . . . .	8,535
Stück von demselben Kupfer . . . . .	8,505
Draht von demselben Kupfer, nicht nachgelassen . . . . .	8,916
Draht von demselben Kupfer, nachgelassen . . . . .	8,919
Kupfer in eine mit Holzkohlenpulver gefüllte Form gegossen . . . . .	8,946
Anderes Stück desselben Kupfers . . . . .	8,952
Anderes Kupfer, wie das vorige gegossen . . . . .	8,922

Draht davon nicht nachgelassen . . . . .	8,952
Draht von Kupfer unter Holzkohle geschmolzen und gekühlt, nicht nachgelassen . . . . .	8,937
Derselbe Draht, nachgelassen . . . . .	8,930
Kupfer in Leuchtgas gegossen . . . . .	8,948
Anderes Stück davon . . . . .	8,958

Wie man sieht, wird das specifische Gewicht des unter Holzkohle geschmolzenen und porös ausgegossenen Kupfers durch den Drahtzug so erhöht, dass es dem specifischen Gewicht des gezogenen Kupfers vom dichtesten Guss gleichkommt. Bei solchem Kupfer von dichtem Guss vermehrte das Ziehen das specifische Gewicht nicht, auch hatte das Anlassen keinen Einfluss. Das höchste von Marchand und Scheerer beobachtete specifische Gewicht eines auf 0,15<sup>mm</sup> Dicke ausgehämmerten Drahts war 8,952, wird also von der letzten obigen Probe von 8,958 specifischem Gewicht übertroffen.

Die Dichte von vier Proben krystallisirten, gediegenen Kupfers fanden Marchand und Scheerer in ausgewalzten Proben zu 8,940 — 8,935 — 8,933 — 8,962. Die vierte Probe war von Brasilien und gab bei der Analyse: Kupfer 99,56, Silber 0,30, Gold 0,08, Eisen 0,10.

Im Ganzen ergeben die vorstehenden Beobachtungen, dass das Kupfer durch Druck keine Verdichtung in seiner Masse an sich, sondern nur bezüglich der Blasenräume oder der durch Zusammenziehen des Metalls beim Erkalten entstehenden undichten Stellen erleidet.

Auch Ch. O'Neill hat die Veränderungen des specifischen Gewichts untersucht, welche das gewalzte Kupfer durch Hämmern und Anlassen erleidet. Er sagt darüber: In der ersten Reihe von Versuchen wurden zehn Proben von 250 bis 320 Grains aus einem  $\frac{3}{16}$  Zoll starken Blech geschnitten. Das mittlere specifische Gewicht derselben war, als man sie in einer Art Kniehebelpresse mit je fünfzehn Streichen verdichtete, 8,879 und fiel durch diese Behandlung um 0,024 also auf 8,855. Durch Nachlassen in rothglühendem Sand stieg es nach langsamem Abkühlen und gehörigem Reinigen auf 8,884. Eine zweite Reihe von Versuchen bestätigte die erste in den Hauptpunkten. Sie waren von einer bessern Sorte Kupferblech, im Gewicht von 420 bis 520 Grains, und hatten das mittlere specifische Gewicht von 8,898, welches durch Hämmern wie oben auf 8,878 fiel und durch Anlassen im Kohlenfeuer wieder auf 8,896 stieg. Bei einer dritten Reihe von Experimenten sank das specifische Gewicht durch fortgesetztes Hämmern von 8,885 auf 8,867. Es würde danach gegen alle Erwartung das specifische Gewicht des gewalzten Kupfers durch Hämmern vermindert statt erhöht.

**Leitungsfähigkeit für Elektricität.** Bei den Versuchen über die Leitungsfähigkeit des Kupfers für Elektricität von Matthiessen und

Holzmann<sup>1)</sup>, welche in nachstehender Zusammenstellung übersichtlich gemacht ist, ist das Leitungsvermögen des gezogenen Silbers als Maass gewählt, und = 100 gesetzt:

Nr.	Leitungsfähigkeit des hartgezogenen Silberdrahtes = 100	Leitungsvermögen	Temperatur der Beobachtung
1.	Reines Kupfer, mit Wasserstoff reducirtes Kupferoxyd	93,00	18,6°C.
2.	Desgl. galvan. niedergeschlagen, ungeschmolzen	93,46	20,2
3.	Desgl. " " käuflich "	93,02	18,4
4.	Desgl. Nr. 3 in Wasserstoff geschmolzen . . .	92,76	19,3
5.	Desgl. Wasserstoff durch geschmolzenes Kupfer Nr. 3 geleitet . . . . .	92,99	17,5
6.	Kupfer, enthaltend Kupferoxydul in nicht bestimmter Menge, galvan., an der Luft geschmolzen . . . . .	73,32	19,5
7.	Kupfer, enthaltend 2,50 Phosphor . . . . .	7,24	17,5
8.	" " 0,95 " . . . . .	23,24	22,1
9.	" " 0,13 " . . . . .	67,67	20,0
10.	" " 5,40 Arsen . . . . .	6,18	16,8
11.	" " 2,80 " . . . . .	13,14	19,1
12.	" " Spur " . . . . .	57,80	19,7
13.	" " 3,20 Zink . . . . .	56,98	10,3
14.	" " 1,60 " . . . . .	76,35	15,8
15.	" " Spur " . . . . .	85,05	19,0
16.	" " 1,06 Eisen . . . . .	26,95	13,1
17.	" " 0,48 " . . . . .	34,56	11,2
18.	" " 4,90 Zinn . . . . .	19,47	14,4
19.	" " 2,52 " . . . . .	32,64	17,1
20.	" " 1,33 " . . . . .	48,52	16,8
21.	" " 2,45 Silber . . . . .	79,38	19,7
22.	" " 1,22 " . . . . .	86,91	20,7
23.	" " 3,50 Gold . . . . .	65,36	18,1
24.	" " 0,31 Antimon und 0,29 Blei . . . . .	64,50	12,0
25.	Kupfer, galvan. dicht, unter Holzkohle geschmolzen, in Leuchtgas gegossen (S. 273) . . . . .	93,20	12,8
26.	Kupfer, poröse Barre von Nr. 25, gewöhnlich gegossen	94,80	13,0
27.	" galvan. niedergeschl., mit Holzkohle cementirt, Silicium nebst Spuren von Eisen und Phosphor enthaltend (S. 270) . . . . .	62,80	13,0
28.	Kupfer, ebenso . . . . .	63,2	14,2

<sup>1)</sup> On the effect of the presence of metals and metalloids upon the electric conducting power of pure copper. — Trans. Roy. Soc. April 26, 1860. Ferner: Electric conducting power of copper and its Alloys by A. Matthiessen, Ph. Dr. Proceed. Royal Soc. Febr. 28, 1861.



Nr.	Leitungsfähigkeit des galvanisch gefällten ungeschmolzenen Kupfers bei 15,5° C. = 100 <sup>1)</sup>	Leitungs- vermögen	Temperatur der Beobachtung
Nachgelassene Drähte	1. Kupfer von Spanien (Riotinto) mit 2 Proc. Arsenik, nebst Spuren von Blei, Eisen, Nickel, Kupferoxydul etc. .	14,24	14,8
	2. Kupfer von Russland (Demidoff) mit Spuren von Arsen, Eisen, Nickel, Kupferoxydul . . . . .	59,34	12,7
	3. Kupfer, unbekannt, zäh, mit Spuren von Arsen, Eisen, Nickel, Kupferoxydul und Antimon . . . . .	71,03	17,3
	4. Kupfer, unbekannt, bestes mit Spuren von Arsen, Eisen, Nickel, Kupferoxydul und Antimon . . . . .	81,35	14,2
	5. Kupfer von Australien (Burra-Burra) mit Spuren von Eisen und Kupferoxydul . . . . .	88,86	14,0
	6. Kupfer von Amerika (Lake Superior) mit Spuren von Eisen, Kupferoxydul und 0,03 Proc. Silber . . . . .	92,57	15,0

## Geschichte der Kupferverhüttung.

Nach dem Zeugniß des alten Testaments, wenigstens der Uebersetzungen, ist das Kupfer den Israeliten der ältesten Zeit bekannt gewesen. Das häufige Vorkommen in gediegenem Zustande, die Leichtigkeit, mit der es in eine geschmeidige Form gebracht werden kann, und die Leichtigkeit durch Zusätze Härte anzunehmen mussten dem Gebrauch des Kupfers frühzeitig Eingang verschaffen. Auch für die Völker des classischen Alterthums war das Kupfer das für Waffen, Ackergeräthe und Werkzeug gebräuchlichste Metall. Die griechischen Bezeichnungen χαλκός und die lateinische „aes“ galten für das Kupfer und einige Legirungen gleichzeitig, weil diese letzteren nicht als Mischungen, sondern als verschiedene Färbungen ein und desselben Metalls angesehen wurden, wie noch heutzutage bei den Franzosen das Messing „cuivre jaune“ heisst. Weil man, wie Plinius sagt, viel Kupfer aus einem Erz fertigte, „quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio,“ nannte man das Kupfer später aes cyprinum, dann kurzweg cyprinum, woraus die modernen Bezeichnungen Kupfer, copper, cuivre etc. wurden. Alles Kupfer, welches sich nur giessen, aber nicht hämmern liess, also das rohe Kupfer nannten die Römer caldarisches, die Griechen χυτόν oder τροχέον (Scheibenkupfer), im Gegensatz einerseits zum hammerbaren Kupfer, „aes regulare“, ἑλτόν, andererseits zum Schwarzkupfer „aes nigrum“, χαλκὸς μέλας. Zu Zeiten Agrikola's

<sup>1)</sup> Report to the submarine Cable Committee of an investigation relating to the causes of the different Electric Conducting Powers of Commercial Copper. A. Matthiessen.

geb. 1494, welcher sein berühmtes Werk „de re metallica“ 1550 vollendete, war die Kupferhüttenarbeit in den wesentlichen Punkten bereits dieselbe, wie heut zu Tage.

### Kupfererze.

Diejenigen kupferhaltigen Mineralien, welche in den Kupferhütten Anwendung finden, sind die folgenden:

1. Gediegenes Kupfer. Das gediegene Kupfer ist ein häufiger Begleiter der übrigen Kupfererze und findet sich zerstreut in losen Stücken bald in der Form dünner Blätter, bald dendritisch, bald in massiven Brocken, oft von bedeutenden Dimensionen; zuweilen findet man Stücke Erz, welche aus einem Kern von metallischem Kupfer in einer doppelten Hülle von Rothkupfererz und kohlensaurem Kupfer besteht. Die reichsten Lager von gediegenem Kupfer, welche man kennt, sind die des Lake Superior in Nordamerika. Aus diesen Gruben sind nach Brush im Jahre 1858 6000 Tonnen gewonnen worden. Nach einer anderen Mittheilung von Petherick sind im Jahre 1854 bei Minnesota nicht weniger als 40 Mann 12 Monate ununterbrochen mit der Förderung einer einzigen Masse von gediegenem Kupfer von 500 Tonnen Gewicht beschäftigt gewesen. Gediegenes Kupfer gilt im Allgemeinen für höchst rein, was jedoch durch die Analyse nicht in gleichem Grade bestätigt ist (vergl. die Seite 281 mitgetheilte). Das gediegene Kupfer des Lake Superior ist an einigen Stellen in sehr auffallender Weise von gediegenem Silber begleitet, aber nicht damit legirt. In einer Probe solchen Kupfers fand jedoch Hautefeuille:

Kupfer 69,28, Silber 5,45, Quecksilber 0,02, Gangart 25,25.

Nach den Hütten von Swansea in Wales wird eine grosse Quantität Erz aus Chili eingeführt unter dem Namen „copper sand“ oder „copper barilla“, welches aus 60 bis 85 Proc. metallischem Kupfer mit Quarz besteht.

2. Das Rothkupfererz ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); es enthält im reinen Zustande 88,78 reines Kupfer und ist Bestandtheil der Erze von Cornwall, Südamerika, Australien und vielen anderen Gegenden. Ein inniges Gemenge von Kupferoxydul mit Eisenocker kommt unter dem Namen Ziegelerz vor.

3. Reines, natürliches Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ) würde 79,28 Kupfer enthalten. Das Kupferoxyd kommt gewöhnlich nur als Ueberzug anderer Kupfererze, in staubartigen, mehr oder weniger zusammenbackenden Massen vor, und ist dann in der Regel sehr unrein. Ein ausgezeichnete Fundort ist der Lake Superior.

4. Der Malachit, das natürliche, grüne kohlen saure Kupferoxyd. Die reine Verbindung  $\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$  würde 57,33 Kupfer enthalten. Der Malachit findet sich zum Theil faserig (Atlaserz), theils erdig (Kupfergrün) und dann oft und stark mit Ocker verunreinigt. Er ist ein häufiger

figer Gemengtheil der Kupfererze, wurde früher in grosser Menge von Australien eingeführt, und scheint in der Regel sehr rein zu sein.

5. Die Kupferlasur oder das blaue kohlen saure Kupfer würde im reinen Zustand  $2\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$  sein und 55,16 Kupfer enthalten.

Früher wurden beträchtliche Mengen dieses Erzes zu Chessy bei Lyon gewonnen. Auch von Australien wurde es eingeführt. Die Analysen, welche man darüber besitzt, sind in der Regel nicht von Durchschnittsproben, sondern von reinen Handstücken gemacht. In den Erzen von Kanmantoo in Australien z. B. fand der Verfasser Antimon und Wismuth.

6. Der Kupferglanz würde im reinen Zustande  $\text{Cu}_2\text{S}$  sein und 79,79 Proc. Kupfer enthalten. So wie er wirklich vorkommt, enthält er 0,5 bis 3,33 Proc. Eisen. Im Ganzen ein selten vorkommendes Erz, findet sich jedoch nicht selten in Cornwall.

Weit häufiger als die vorhergehenden kommen die folgenden Kupfererze (mit Ausnahme des Kieselmalachit) vor, und nehmen einen weit überwiegenden Antheil an der Gewinnung des Kupfers.

7. Das Buntkupfererz würde im reinen Zustand als  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  55,54 Kupfer enthalten. Es findet sich in der Regel derb und nur selten krystallisirt, kommt aber in sehr grosser Verbreitung und dabei mit schwankendem Gehalt von Eisen oder Schwefeleisen vor, wie folgende Analysen zeigen:

	Plattner		Böcking	Phillips	Plattner	Berthier
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer . . . .	56,76	56,10	60,80	61,07	69,72	70,0
Eisen . . . . .	14,84	17,36	13,67	14,00	7,54	7,0
Schwefel . . .	28,24	25,80	25,46	23,75	22,65	22,3
	99,84	99,26	99,93	98,82	99,91	99,3

Nr. 1. Von den Condurrowgruben in Cornwall. Nr. 2. Von Schweden. Nr. 3. Von Coquimbo in Chili. Nr. 4. Von Killarney in Irland. Nr. 5. Von Eisleben in Preussen. Nr. 6. Von Toscana.

Die rationelle Formel lässt sich für die meisten der untersuchten Buntkupfererze nicht mit Sicherheit feststellen.

8. Der Kupferkies,  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , oder wie man sonst schrieb:  $\text{CuS} + \text{FeS}$ , würde im reinen Zustande 34,8 Proc. Kupfer enthalten. Er ist von allen weitaus das verbreitetste Kupfererz, und findet sich an verschiedenen Orten in Europa und Amerika, am reinsten, wie es scheint, im Toscanischen, wenigstens fand Rammelsberg in acht verschiedenen Proben

von dort nur geringe Beimengungen von Quarz. Die gewöhnlichen, vorzugsweise aus Kupferkies bestehenden Kupferkiese sind häufig mit viel Eisenkies vermischt, auch Nickel und Silber kommen als Begleiter vor. Es fanden im Kupferkies:

	H. Rose		Hartwall	Phillips
	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>
Schwefel . . . . .	35,87	36,52	36,33	35,16
Kupfer . . . . .	34,40	33,12	32,20	30,00
Eisen . . . . .	30,47	30,00	30,03	32,20
Quarz . . . . .	0,27	0,39	2,23	2,64
	101,01	100,03	100,79	100,00

	Berthier				
	<i>e.</i>	<i>f.</i>	<i>g.</i>	<i>h.</i>	<i>i.</i>
Schwefel . . . . .	32,0	36,3	32,0	33,6	30,8
Kupfer . . . . .	32,6	32,1	33,3	31,2	34,0
Eisen . . . . .	29,2	31,5	30,0	32,2	32,0
Quarz . . . . .	3,2	—	2,6	1,6	2,0
	97,0	99,9	97,9	98,6	98,8

*a.* Vom Ramberg im Sayn'schen; *b.* aus dem Fürstenbergschen; *c.* von Orrijärfoi in Finnland; *d.* sonstige krystallisirte Varität; *e.* von Allagne in Piemont; *f.* von Allevard, Dep. Isère dergl.; *g.* aus Sachsen; *h.* von unbekanntem Fundort, sehr rein; *i.* von Cumbellès bei St. Sauveur (Dep. Lozère).

9. Die Fahlerze finden sich an sehr verschiedenen Fundorten von sehr wechselnder Zusammensetzung, welche jedoch, wie es nachstehende Analysen zeigen, auf drei bestimmte Classen hinweist:

## I. Antimonhaltige Fahlerze.

	Rammels- berg	H. Rose	Bromeis	Rammels- berg
	1.	2.	3.	4.
Kupfer . . . . .	30,47	34,48	37,11 *)	27,95
Antimon . . . . .	26,56	28,24	25,97	28,78
Silber . . . . .	10,48	4,97	1,09	0,67
Eisen . . . . .	3,52	2,27	4,42	2,24
Zink . . . . .	3,39	5,55	5,02	2,52
Blei . . . . .	0,78	—	0,54	—
Schwefel . . . . .	24,80	24,73	23,76	25,82
	100,00	100,24	97,91	97,98

\*) Mit 0,47 unaufschliessbarem Rückstand.

Nr. 1. Von Neudorf am Harz. Nr. 2. Clausthal am Harz. Nr. 3. Von Durango, Mexico. Nr. 4. Goslar am Harz.

## II. Arsenhaltige Stoffe.

	Phillips	Rammels- berg	Plattner	Fearnley
	1.	2.	3.	4.
Kupfer . . . . .	47,70	51,62	41,07	42,60
Arsen . . . . .	12,46	19,03	18,87	19,01
Eisen . . . . .	9,75	1,95	2,22	9,21
Zink . . . . .	—	—	8,89	—
Blei . . . . .	—	—	0,34	—
Schwefel . . . . .	30,25	26,61	28,11	29,18
	100,16	99,21	99,50	100,00

Nr. 1. Tennantit aus der Tresaveangrube bei Redruth in Cornwall.  
 Nr. 2. Desgl. von da. Nr. 3. Jonasgrube in Freiberg. Nr. 4. Modum  
 in Norwegen.

## Antimon-Arsen-Fahlerze.

	H. Rose		Wittstein	Lowl	H. Rose	Genth
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer . . . .	38,42	37,98	39,18	40,57	38,63	30,73
Antimon . . .	25,27	23,94	23,66	21,47	16,52	17,76
Arsen . . . . .	2,26	2,88	4,40	2,42	7,21	11,55
Silber . . . . .	0,83	0,62	—	0,56 *)	2,37	10,53
Eisen . . . . .	1,52	0,86	6,99	2,92	4,89	1,42
Zink . . . . .	6,85	7,29	—	5,07	2,76	2,53
Schwefel . . . .	25,03	25,77	25,64	26,10	26,33	25,48
	100,18	99,34	99,87	99,11	98,71	100,00

\*) Einschliesslich etwas Bergart.

Nr. 1. Von der Aurora bei Dillenburg, Strich roth. Nr. 2. Kapnik in Ungarn, Strich schwarz. Nr. 3. Von Cornwall. Nr. 4. Von Beresow in Sibirien. Nr. 5. Von Gersdorf bei Freiberg, Strich schwarz. 6. Nordcarolina, Strich rothbraun.

Fahlerze mit Quecksilbergehalt, nach Rammelsberg 0,52 bis 17,27 Proc., kommen in Ungarn, Tyrol, Toscana vor. Das wissenschaftliche Material ist bis jetzt nicht hinreichend, eine sichere rationelle Formel der Fahlerze aufzustellen.

10. Kieselmalachit (Dioplas), ein seltener vorkommendes, wasserhaltiges Silicat des Kupferoxyds folgender Zusammensetzung:

	Rammelsberg	Kittredge
	1.	2.
Kieselerde . . . . .	32,55	40,09
Kupferoxydul . . . . .	42,32	27,97
Eisenoxyd . . . . .	1,63	4,94 Oxydul
Kalk . . . . .	1,76	1,49
Bittererde . . . . .	1,06	0,78
Wasser . . . . .	20,68	24,73
	100,00	100,00

11. Atakamit (Salzkupfererz) eine wasserhaltige Verbindung von Kupferchlorür und Kupferoxyd, welches sich besonders in Chili findet. Field erhielt von zwei Proben:

Kupferoxyd	Chlor	Wasser
1. 70,74	11,94	17,79
2. 70,48	15,01	18,00

Nach den Kupferhütten von Swansea wurde viel von diesem Erz eingeführt.

## Vom Probiren der Kupfererze.

Das Bedürfniss, den Kupfergehalt der zu verhüttenden Erze im Voraus, sowie der Hüttenproducte kennen zu lernen, welche während der Kupferarbeit im Grossen fallen, und danach Gang und Erfolg zu bemessen, hat in der Praxis die Erfindung oft sehr sinnreicher Mittel und Wege zur Folge gehabt, um sich diese wichtige Kenntniss in möglichst einfacher, sicherer und wenigst zeitraubender Weise zu verschaffen. So entwickelte sich die Hüttenprobirkunst der Jahrhunderte vor der Entstehung der wissenschaftlich analytischen Chemie, deren Vorläuferin sie ist. Umgekehrt wirkte diese auf die empirische Probirkunst kraft ihrer ungleich genaueren und nicht selten einfacheren und handlichen Methoden zurück; zumeist die neueste Errungenschaft in dieser Richtung, die Maassanalyse oder, wie man sie auch mit einem sehr übel angebrachten Gallicismus bezeichnet, das Titrirverfahren.

Der gegenwärtige Stand der Hüttenprobirkunst, insbesondere auf den Kupferhütten, bezeichnet eben diese Reform des althergebrachten empirischen Verfahrens durch die wissenschaftlich gewonnenen Methoden.

### I. Das althergebrachte Probirverfahren auf trockenem Wege.

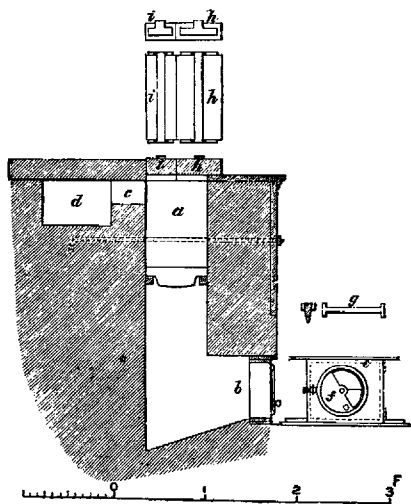
Im Allgemeinen sind die hervorgebrachten Methoden, Kupfererze und kupferhaltige Hüttenproducte zu probiren, nur das auf den Versuch im Kleinen übertragenen Verfahren der Kupferarbeit im Grossen. Sie gehen wie diese darauf aus, den Kupfergehalt des Erzes, wenn dies wegen Geringhaltigkeit nothwendig, zuerst in einem aus Schwefelmetallen bestehenden Product, dem „Stein“, zu concentriren, dann dieses concentrirte Product (oder bei reichen Erzen diese unmittelbar) zu einem mehr oder weniger mit anderen Metallen verunreinigten regulinischen Kupfer, dem „Schwarzkupfer“ zu reduciren, und endlich aus diesem Schwarzkupfer den Ertrag des reinen Kupfers mittelst des „Garmachens“ darzustellen, wobei man Gangart, Bergart, dann die dem eigentlichen Erzbestand beigemengten fremden Metallverbindungen, insbesondere das Eisen, in die Schlacke schafft. Bei der Arbeit im Kleinen hat man nur an die Stelle der Oefen, Stadeln und gewöhnlichen Zuschläge, indem der Kostenpunkt nicht in Betracht kommt, Apparate Reagentien und Manipulationen gesetzt, welche bei dieser Scheidung des Fremden durch die Schlacke und Reindarstellung des Kupfers mehr Leichtigkeit und Genauigkeit verbürgen.

Je nachdem man der verschiedenen Beschaffenheit der Erze mehr oder weniger Rechnung trägt, und je nach Localitäten hat das Probirverfahren verschiedene Ausprägungen und Modificationen erfahren, die jedoch hier im Einzelnen nicht berührt werden können.

#### A. Probirwerkzeuge und Agentien.

**Oefen und Geräthschaften.** Man bedient sich zum Probi-  
ren einer Art von Windöfen, Fig. 94, welche den senkrechten Durch-  
schnitt eines solchen im Laboratorium in der Bergschule zu London, wie-

Fig. 94.



dergiebt. Der Aschenfall *b* ist mit einem Register *ef* versehen, um den Zug zu reguliren. Durch den Fuchs *c* und *d* steht der Ofen mit einem 60 Fuss hohen Kamin in Verbindung, der jedoch fünf solchen Oefen gemeinschaftlich ist. Das Mauerwerk des Ofens besteht inwendig aus feuerfesten Steinen und ist äusserlich durch gusseiserne Platten mit Bolzen und Schrauben fest zusammengehalten. Die Mündung ist mit einem Deckel aus feuerfestem Stein aus zwei Theilen verschlossen; im Fall man nur einen Tiegel herauszunehmen hat, so braucht man statt ganz aufzudecken, nur den kleineren, *i*, aufzuheben. In einem Ofen der

abgebildeten Grösse, die man am besten mit Kokes heizt, kann man drei bis vier Versuche auf einmal vornehmen.

Als Gefässe zur Ausführung der Schmelzproben im Feuer bedienen sich die deutschen Probirer aus Thon geformter, topfartiger Tiegel, der sogenannten „Probirtuten“, Fig. 95 und 96. Für die Cornwall'sche

Fig. 95.

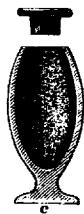


Fig. 96.



Probe sind Schmelztiegel (Cornwall'sche) vorgezogen. Wenn mehrere Versuche zugleich im Gange sind, so markirt man die einzelnen Tiegel mit Röthel. Zur bequemerer Handhabung, besonders der glühenden Tiegel, bedient man sich der Tiegeluntersätze Fig. 99, A., von Gusseisen in mehreren Grössen. Die beiden gegenüberstehenden Einschnitte dienen zum be-



quemeren Fassen des Tiegels mit den Zangen, welche gewöhnlich von der früher beschriebenen Form Fig. 90 Seite 239 sind.

Fig. 97.



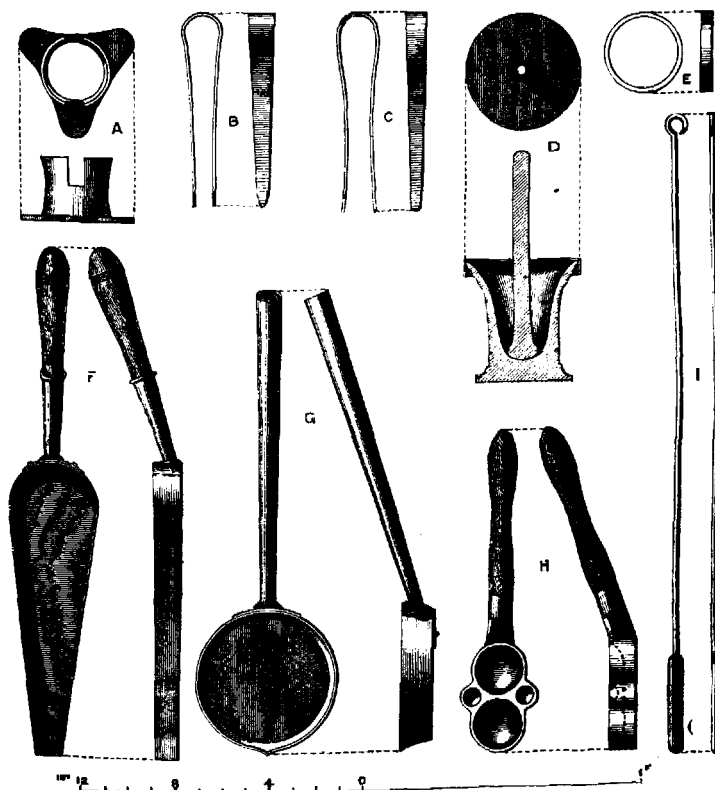
Fig. 98.



Zum Rösten der Proben bedient man sich thönerner Röstscherben, von der Gestalt einer flachen Schale, die man in gewöhnliche Muffeln einsetzt, Fig. 97; ähnliche beim Garmachen, Fig. 98.

Die Pfanne, Fig. 99, G, ist von Kupfer, und dient sowohl zum Waschen als zum Trocknen der Proben. Ausserdem bedarf man noch Löffel als Maass, welche gerade die nöthige Quantität des Flusses halten. Ferner Pfannen von Kupfer, worin man die Schmelzproducte in Wasser abschreckt, dann Zangen, wie Fig. 99, B, und Fig. 99, C, die erstere von Kupfer, die zweite von Stahl und Schaufeln, Fig. 99, F, um den

Fig. 99.



Fluss u. s. w. in die Tiegel einlaufen zu lassen. Zum Ausgiessen der Schmelzproducte dienen die gusseisernen Formen, Fig. 99, H. Sie müs-

sen zuweilen, um das Anhängen zu verhüten, mit dem Oellappen ausge-  
rieben werden.

Die Spateln zum Rösten sind von der Form Fig. 99, I. Der Spatel ist mit der Feile blank zu erhalten, um das Anhängen zu verhüten, und darf nie für mehrere Versuche gleichzeitig gebraucht werden. Die Spatel werden von Schmiedeeisen, besser aber von Stahl hergestellt.

Sonst hat man noch einen Stahlaboss, Hammer, Meissel, eine starke gusseiserne Platte als Amboss, wobei man sich eines Ringes, Fig. 99, E, bedient, um das Wegspringen von Splittern zu verhindern. Ferner Mörser und Pistill, Fig. 99, D, aus Bronze oder Stahl mit einem Deckel und Siebe von verschiedener Feinheit, 40 bis 50 Maschen auf den Quadratzoll.

Der Gewichtssatz ist der bequemerer Rechnung wegen in sogenannte Cent getheilt nach der Skala:

100 — 50 — 25 — 20 — 15 — 12 — 10 — 9 — 8 — 7.

**Flüsse und Reagentien.** Bei den Proben sind die folgenden Fluss- und Oxydationsmittel üblich.

Die bei den Proben gebrauchten Flüsse und Reagentien sind: Calcirter Borax, Spiegel- oder Fensterglas, allenfalls auch grünes Flaschenglas, welche man glüht, in Wasser abschreckt und pulvert. Bleihaltige Gläser sind zu vermeiden. Gebrannter Kalk, den man sich am besten von cararischen Marmorabfällen verschafft, die man brennt, und zur bequemerer und vollständigeren Zertheilung löscht und nochmals zur Austreibung des Wassers erhitzt. Flussspath ist brauchbar, so wie er natürlich vorkommt, wenn man die Stücke sorgfältig ausliest, welche etwa Kupferkies, Zinkblende oder Bleiglanz enthalten; auch soll er frei von Quarz sein, weil es sonst schwierig ist, das richtige Gewicht zu bestimmen. Salpeter, wie er im Handel vorkommt; er kann entweder durch Zerreiben zerkleinert werden, oder dadurch, dass man eine gesättigte Lösung unter starkem Umrühren erkalten lässt und die ausgeschiedene Salzmasse zur Trockne eindampft. Das Kochsalz wird vorher getrocknet, verknistern gelassen und zerrieben. Trocknes kohlensaures Natron verschafft man sich am besten, indem man das krystallisirte Salz bis zur Vertreibung seines Salzwassers erhitzt. Der Weinstein dient als Reductionsmittel, der in dem Handel vorkommende weisse oder rothe rohe Weinstein besitzt wegen der beigemengten Farbstoffe etc. eine grössere Reductionskraft und ist daher vorzuziehen. Als Schwefel kann man gewöhnlichen zerstoßenen Stangenschwefel oder auch Schwefelblüthe anwenden. Als kohlenhaltigen Zusatz benutzt man zuweilen Kolophonium, Talg, gewöhnlich aber feingestossene Holzkohle, am besten Kohlenstaub aus den Pulvermühlen; für manche Zwecke ist das Pulver der weniger leicht verbrennenden Kokes, Anthracite oder von Graphit vorzuziehen. — Als Bleioxyd kann Glätte oder das reinere chemische Präparat dienen. Metallisches Blei muss kupferfrei, überhaupt so sein, wie man es zum Abtreiben verwendet.

Sehr kupferreiche Erze müssen mit Schwefeleisen versetzt werden; man kann dazu den gewöhnlichen Schwefelkies gebrauchen, wobei jedoch mit Sorgfalt völlig kupferfreie Stücke auszusuchen sind, in welcher Beziehung der in der Kohlenformation vorkommende Kies, der fast immer kupferfrei ist, den Vorzug verdient.

Unter Fluss versteht man mit Salpeter versetzten Weinstein. Solche Gemenge, „roher Fluss“ genannt, verpuffen, wobei der Sauerstoff des Salpeters die organische Substanz des Weinstens unter Bildung von kohlen-saurem Kali oxydirt. Ist diese Oxydation vollständig, so entsteht mehr oder weniger reines kohlen-saures Kali mit oder ohne Ueberschuss von Salpeter, der „weisse Fluss“, der danach eine zugleich auflösende („solvirende“) schlackenbildende und zugleich oxydirende Wirkung besitzt. Ist die Oxydation unvollständig, also zu wenig Salpeter vorhanden, so verkohlt die organische Substanz des überschüssigen Weinstens, und man erhält ein Gemisch aus Kohle mit kohlen-saurem Kali von reducirender (nicht oxydirender) Wirkung, neben der auflösenden. Man verpufft den Fluss durch Anzünden mit einem glühenden Eisen im Tiegel und Umrühren. Als unwesentlicheren Bestandtheil, um die Flüssigkeit zu vermehren, setzt man öfter Kochsalz zu. — Die Mischungsverhältnisse der Bestandtheile werden nach der Natur der Proben verschieden gewählt. Zu schwarzem Fluss nimmt man z. B. im Mansfeldischen auf 4 Theile Salpeter:

bei Erzen bis zu 40 Proc. Kupfergehalt 7 Thle. Weinstein

„ „ von 40 bis 50 „ „ 8 „ „

„ „ „ 50 „ 70 „ „ 10 „ „

Statt des schwarzen Flusses aus Weinstein bedient man sich des ebenso wirksamen, aber viel leichter herzustellenden Gemisches aus gereinigter Pottasche mit Stärkemehl.

Den weissen Fluss erhält man, indem man ein Gemisch von gleichen Theilen, oder von drei Maasstheilen Salpeter, zwei Maasstheilen gereinigten Weinstein und ein Theil Kochsalz, in einem weiten Schmelztiegel oder einer eisernen Pfaune entzündet und so lange umrührt, bis die Verpuffung vorüber ist. Man erhält eine poröse, graue oder röthlich graue Masse, die man zu Pulver reibt. Einige Probirer nehmen statt gereinigten Weinstens gewöhnlichen rohen Weinstein, alsdann fällt aber das Präparat in Beziehung auf seine oxydirenden Eigenschaften je nach dem Gehalt des Weinstens an organischen Substanzen ungleich aus; man thut daher gut, den Fluss vorher mit einem Stückchen Kupfer zu probiren, und wenn er zu „scharf“ ist, mit etwas mehr Weinstein zu versetzen. Bei der Verpuffung der Gemengtheile verwandelt sich die organische Substanz des Weinstens mit dem Salpeter, wie erwähnt in kohlen-saures Kali; der fertige weisse Fluss ist also ein Gemenge von kohlen-saurem Kali mit mehr oder weniger überschüssigem Salpeter, und kann daher auch direct aus beiden Salzen zusammengesetzt werden. Viele Probirer halten zweierlei weissen Fluss, einen mit mehr, den andern mit weniger Ueberschuss von Salpeter vorrätzig.

## B. Auswahl der Proben.

Die Auswahl der Proben an den Gruben setzt grosse Umsicht und Erfahrung voraus, wenn die Proben wirkliche Durchschnittsproben sein und den wirklichen mittleren Kupfergehalt der betreffenden Erzpost angeben sollen. Sie werden gewöhnlich in Quantitäten von  $1\frac{1}{2}$  Pfd. eingeliefert, im Mörser abgerieben, fein gesiebt und wohl gemischt. Enthalten die Erze gediegenes Kupfer, so bleibt dies natürlich, weil nicht zerreiblich, auf dem Siebe zurück, und lässt sich nicht wohl gleichmässig in dem Uebrigen vertheilen. Man thut daher am besten, das Gewichtsverhältniss zwischen dem Siebrückstande und dem durchgegangenen Erz zu bestimmen und jedes für sich zu probiren.

**Vorläufige Untersuchung.** Vor der eigentlichen Probe ist es nothwendig, sich über die Natur des Erzes, seinen ungefähren Kupfergehalt, die Natur der beigemengten Gangart u. s. w. zu vergewissern, weil es von diesen Umständen abhängt, ob man bei der eigentlichen Probe eine Röstung vorzunehmen, ob man Salpeter oder Schwefel zuzusetzen hat u. s. w.

## C. Das gewöhnliche deutsche Probirverfahren.

Kupfererze mit einem Gehalt von 1 Proc. Kupfer und weniger unterwirft man einem Rohschmelzen mit Zusatz von Fluss- und Reductionsmitteln. Als Flussmittel wendet man Glas (Flaschenglas) und Borax zu gleichen Theilen, als Reductionsmittel Kolophonium oder Stärkemehl an. Es ist eine nothwendige Voraussetzung, dass die Erze hinreichend Schwefeleisen (Schwefelkies) zur Bildung des Rohsteins enthalten, worin der Kupfergehalt concentrirt werden soll; wo dies fehlt, wie bei den obigen Erzen ist daher ein Zusatz von 15 bis 20 Proc. (kupferfreiem) Schwefelkies nothwendig, weil sonst das Kupfer in die Schlacke gehen würde.

Der gewonnene Rohstein, oder wenn man hochhaltige Erze zu probiren hat, diese unmittelbar, werden der **Röstung** im Röstscherben unter der Muffel unterworfen mit Zusatz von Kohle (kohlehaltigen Substanzen), oder (etwa dem halben Gewicht) kohlensaurem Ammoniak. Bei diesem mehrere (bis zu 12) Stunden dauernden Glühen der Probe unter Luftzutritt werden die flüchtigen Bestandtheile, vor Allem der Schwefel, dann zum grössten Theil, aber nicht vollständig Arsen und Antimon ausgetrieben, die beiden letzten deswegen nicht, weil sie bei der Röstung an sich stets antimon- und arsensaure Salze, also beständige Verbindungen bilden. Zur Verhinderung ihrer Bildung oder nach Umständen zu ihrer Zersetzung setzt man die Kohle, zur Zersetzung der etwa entstehenden schwefelsauren Salze das kohlensaure Ammoniak zu. Dieses setzt sich mit ihnen (das Bleisalz ausgenommen) zu schwefelsaurem Ammoniak um, welches

in der Hitze zerstört wird. Wenn die Probe keinen Geruch mehr entwickelt und eine erdige Beschaffenheit statt der kiesigen gewonnen hat, so ist die Röstung vollendet, und die Probe kommt zum

**Schwarzkupferschmelzen.** Dazu bedarf es der doppelten Mitwirkung einerseits von Flussmitteln, um die oxydirten fremden Metalle (Eisen) zu verschlacken, andererseits von Reductionsmitteln, um das Kupfer im regulinischen Zustande abzuscheiden. Diese Abscheidung ist nur dadurch möglich, dass das Kupfer die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, sich also erst oxydirt und in die Schlacke geht, wenn diese bereits die anderen Metalle (Gold und Silber ausgenommen) aufgenommen hat. Um sicher zu sein, dass kein Kupfer in die Schlacke geht, unterbricht man die Arbeit, ehe jene Metalle gänzlich abgeschieden sind, so dass man vorerst ein noch unreines oder Schwarzkupfer gewinnt. — Man versetzt zu dem Ende die Probe auf 1 Thl. (ungeröstetes) Erz mit 3 Thln. schwarzem Fluss und dem halben Gewicht oder mehr mit Borax gemengten Glases. Die innig gemengten Substanzen trägt man in eine Probirtute ein, bedeckt sie mit einer Schicht (schwefelsäurefreien) Kochsalzes, legt einen Thonscherben auf und setzt das Ganze der Hitze der Muffel aus. — Zuweilen setzt man Blei zu, um die reducirten Kupfertheile besser zu sammeln, auch ist es gut, ein Stück Kohle in die Tute zu legen, weil alsdann weniger kohlehaltiges Reductionsmittel erforderlich ist, welches die Masse dickflüssig macht und die Abscheidung des Kupfers erschwert. — Nach einer halb- bis einstündigen Schmelzung ist die Probe fertig. Sie soll ein compactes Kupferkorn bilden. Ist die Farbe der Schlacke roth, so enthält sie Kupfer, findet sich zwischen Schlacke und Korn eine Schicht Stein, so war noch überschüssiger Schwefel vorhanden und ist Schwefelkupfer gebildet, in beiden Fällen ist die Probe unverlässig. Findet sich unter der gutgeflossenen Schlacke von entsprechender Farbe unmittelbar das Korn des Schwarzkupfer, so ist die Probe gelungen und kann zum

**Garmachen** geschritten werden. Es besteht darin, dass man das Schwarzkupferkorn bei hoher Temperatur mit Flussmitteln bei Luftzutritt ausschmilzt, bis der Rest der fremden Metalle oxydirt und verschlackt ist. Am gewöhnlichsten dient dazu Borax, etwa das gleiche Gewicht des Schwarzkupfers, und ein Garmachscherben, Fig. 98, in der hochrothglühenden Muffel. Sobald das Kupferkorn anfängt ruhig zu fließen, einen grünen Schein anzunehmen, ist die Gare vorhanden; wenn die Probe ihre blanke Oberfläche verliert, sich wieder mit einer Oxydhaut überzieht und die Schlacke anfängt roth zu werden, ist sie etwas wenig überschritten. Man löscht die Probe nach Eintritt dieser Kennzeichen rasch im Wasser ab und reinigt die Probe, um sie als Garkupfer zu wiegen. Dem gefundenen Gewicht wird  $\frac{1}{10}$  als Verschlackungsverlust zugerechnet.

Ist viel Blei im Schwarzkupfer oder solches beim Schwarzkupfer

zugesetzt, so treibt man das Schwarzkupfer auf der Capelle ab, bis der Blick eintritt (vergl. weiter unten bei Abtreiben). Zur Bestimmung des dabei stattfindenden Kupferverlustes macht man gleichzeitig einen Controllversuch mit einer abgewogenen Menge reinen Kupfers.

Auf den Mansfeldischen Hütten pflegt man das Schwarzkupfer als Feilspäne durch Glühen bei Luftzutritt zu oxydiren, und dann die gebildeten Oxyde mit schwarzem Fluss bei Zusatz von (blei- und arsenfreiem) Glas und Eisenoxyd auf Garkupfer zu verschmelzen.

Die beschriebene gewöhnliche deutsche Probirmethode erfordert sehr viel Uebung und ist dabei umständlich und zeitraubend, ohne durch eine entsprechende Genauigkeit zu entschädigen. Die von Plattner angegebene Methode, welche neben der Bestimmung des Kupfers auch die des etwa begleitenden Bleies, Wismuths, Kobalts und Nickels umfasst, gründet sich auf ähnliche Manipulationen und Erscheinungen wie die gewöhnliche, aber sie ist noch viel umständlicher, langwieriger, und die Genauigkeit, deren sie fähig ist, setzt in den acht aufeinanderfolgenden Operationen, aus denen sie besteht, eine an Virtuosität grenzende Geschicklichkeit voraus. In noch höherem Grade gilt das Letztere von Plattner's Methode, die Kupferprobe auf eine Reihe von quantitativen Löthrohrversuchen zurückzuführen. Solche Methoden dürfen durch die auf nassem Wege als verdrängt betrachtet werden.

### C. Das Probirverfahren in Cornwallis.

#### 1. Vorläufige Untersuchung und Classification.

Bei einem erfahrenen Probirer, besonders wenn er mineralogische Kenntnisse besitzt, wie dies immer der Fall sein sollte, genügt zur Ermittlung der Natur und Beschaffenheit der Erze in der Regel der blosse Augenschein, unterstützt durch Waschen des zerkleinerten Erzes in dem Becken, Fig. 99 G. In schwierigeren Fällen ist eine Untersuchung vor dem Löthrohr, oder gewöhnlichen chemischen Agentien, allenfalls auch eine vorläufige rohe Probe vor der eigentlichen entscheidenden am Platze.

Die Probirer pflegen sich im Allgemeinen nach den folgenden Unterscheidungen nach der Natur der Erzprobe zu richten:

I. Erze (oder sonstige kupferhaltige Producte) mit über 30 Proc. Kupfer, welche direct auf Rohkupfer, oder wenn auch vorher geröstet, doch wenigstens nicht auf Stein verschmolzen werden:

- a. Gediegenes Kupfer in Barren etc., welches nur gargemacht zu werden braucht;
- b. Erze, die Oxyd, Oxydul, Malachit, Lasur, kurz Sauerstoffverbindungen des Kupfers enthalten, und nur auf Rohkupfer verschmolzen und gargemacht zu werden brauchen;
- c. Schwefelverbindungen des Kupfers enthaltende, entweder rein oder mit Arsen oder Antimon, ferner reicher Kupferstein u. s. f.,

welche eine Röstung zur Oxydation des Kupfers voraussetzen, um dann zu Rohkupfer verschmolzen und garmacht zu werden.

II. Erze etc. mit einem Kupfergehalt unter 30 Proc., welche eine vorläufige Schmelzung auf Stein zum Behuf der Entfernung der erdigen Substanzen und der Gangart so wie der Concentration erheischen:

- a. Erze, der Art mit einem Ueberschuss von Schwefel, welche Entfernung dieses Ueberschusses und Ueberführung eines Theils des Eisens und sonstiger fremder Metalle in die Schlacke bedürfen, z. B. Kupferkies mit oder ohne Schwefelkies, Zinkblende oder Bleiglanz u. s. f.;
- b. Erze, die arm an Schwefel sind, und deshalb zum Behuf der Steinbildung einen Zusatz von Schwefel oder von Schwefel und Eisen bedürfen und zwar
  - α. Kupferglaserz;
  - β. Schlacken oder arme Erze mit Kupferoxyden, kohlensaurem Kupferoxyd u. s. f.;
  - γ. Arme antimon- und arsenhaltige Erze, nach vorhergegangener Oxydation durch Röstung.
- c. Erze, welche ohne Weiteres durch unmittelbare Schmelzung Stein geben, wie Buntkupfererz, Erze die Kupferoxyd und Schwefelkupfer gemischt enthalten.

Nach Maassgabe dieser verschiedenen Charaktere der Erzprobe ist die Wahl und die Menge der Flussmittel und Zusätze zu bemessen, ebenso die Quantität, welche man bei der Probe in Arbeit nimmt. Die letztere ist bei Erzen von einem Kupfergehalt

unter 10 Procent . . . . .	6,5 Grm.
von 10 bis 30 Procent . . . . .	13,0 „
von 20 Procent und darüber . . . . .	26,0 „

## 2. Grundzüge des Verfahrens selbst.

Der Hauptpunkt des Cornwall'schen Probirverfahrens besteht in der Concentration des Kupfers in dem Steine. Verschiedene Probirer pflegen zwar mit verschiedenen Abweichungen zu verfahren, die jedoch stets untergeordneter Art und immer auf folgende vier Hauptarbeiten zurückzuführen sind.

I. Schmelzen auf Stein. Durch die Behandlung des Erzes mit Salpeter, oder durch die Röstungen, welche vorausgehen, wird ein Theil des Schwefels ausgetrieben, und derjenige Theil des Eisens, der mehr vorhanden ist, als zur Steinbildung erforderlich, oxydirt. Bei der Schmelzung geht dieses Eisen in die Schlacke (Kieselsäure- oder Borsäureverbindung), während das Kupfer mit dem Reste des Eisens und Schwefels, auch mit Antimon, Zink u. s. w., wenn solche vorhanden sind, den Stein

bilden. — Bei dieser Schmelzung werden die Zusätze von Fluss- und Oxydationsmitteln nicht gewogen, sondern mit dem Maasslöffel zugemessen, weil es nicht sowohl darauf ankommt, dass sie in einer genau bestimmten Menge, sondern vielmehr darauf, dass sie im Ueberschuss vorhanden sind. Das Meiste ist dabei der Erfahrung und Uebung überlassen. Die Quantität der Zusätze soll nicht unter etwa 40 bis 50 Grm. betragen, weil alsdann auch die wichtige Bedingung einer vollständigen Bedeckung der Schlacke mit Stein, besonders beim Ausgiessen erfüllt wird. Ein gutes Verhältniss von Flussmittel ist beispielsweise 10 Grm. Borax, 10 Grm. Glas, 13 Grm. Kalk und 13 Grm. Flussspath. Einer oder der andere dieser Zusätze kann ohne Schaden wegleiben, wie z. B. viele Probirer ohne Glaszusatz schmelzen u. s. f.

II. Rösten des Steins. Durch das Rösten des Steins, der als eine Verbindung von halb Schwefelkupfer mit Schwefeleisen anzusehen ist, wird der Schwefelgehalt vollständig als schweflige Säure ausgetrieben, während sich das Kupfer in Oxydul und das Eisen in Oxyd oder Oxyd-oxydul verwandelt. Zuweilen ballt sich das Steinpulver beim Rösten zusammen, was davon herrührt, dass die Schwefelmetalle, besonders das Schwefelkupfer wenn dieses vorwiegt, anfangen zu schmelzen. Bei zu niedriger Rösttemperatur entsteht eine Neigung zur Bildung von basisch-schwefelsaurem Kupfer, dessen Zerzetzung Schwierigkeiten macht, besonders bei den Temperaturen, auf die man beim Rösten eingeschränkt ist, wenn man eine Einwirkung der Tiegelsubstanz auf die Probe vermeiden will. Bei Gegenwart von Schwefelblei verwandelt sich dieses im Verlauf der Röstung in Bleioxyd und in schwefelsaures Blei, welche sich bei der nachfolgenden Schmelzung zu Schwefelblei und metallischem Blei reduciren, letzteres geht in das Kupfer über. Aehnlich verhalten sich Zink, Zinn, Antimon und Arsenik.

III. Schmelzung auf Rohkupfer. Die Temperatur soll dabei jedenfalls so hoch sein, dass das Eisen zu Oxydul reducirt und als solches durch den Borax verschlackt, das Kupfer zu Metall reducirt wird und zu einem König zusammenschmilzt. Die Schlacken enthalten sehr wenig oder doch nicht mehr Kupfer als praktisch vernachlässigt werden kann; der Kupferkönig enthält stets etwas Eisen und Schwefel, gelegentlich auch von sonstigen fremden Metallen zurück. — Die Zusätze, welche man gewöhnlich bei dem Steinschmelzen anwendet, sind Weinstein und Salpeter mit Ueberschuss des ersteren. Andere Zusätze sind mehr wechselnd; viele Probirer nehmen Borax, andere Glas, noch andere Kochsalz. Die zuzusetzenden Mengen wechseln natürlich mit der Menge des Steins, den die Probe liefert; im Laboratorium der Bergschule zu London sind folgende Grenzverhältnisse angenommen:

1.	{ Kohlensaures Natron . . . . .	3 bis 10 Grm.
	{ Weinstein . . . . .	3 „ 10 „
	{ Borax . . . . .	1 „ 2 „



2.	Weinstein . . . . .	3 bis 13 Grm.
	Salpeter . . . . .	0,5 „ 3 „
	Borax . . . . .	1 „ 2 „

Bei dem Probiren von Erzen, die direct auf Rohkupfer verschmolzen werden, wie die ockerreichen Erze des Kupfers, ist es besser bei Gegenwart von Kieselerde und wenn wenig oder kein Kalk und Eisenoxyde vorhanden, von beiden Basen je 1,3 bis 3 Grm. zuzusetzen, weil man nur alsdann sicher sein kann, dass möglichst wenig Kupfer in die Schlacke geht. Zu beachten ist, dass auch ein Ueberschuss von Borax das Eingehen des Kupfers in die Schlacke begünstigt. — Beim Probiren von Garkupferschlacken wendet man am besten folgende Mischung an:

Kohlensaures Natron . . . . .	3 Grm.
Weinstein . . . . .	3 bis 6 „
Kohlenpulver . . . . .	0,3 „ 0,6 „

IV. Das Garmachen. Das Garmachen besteht aus zwei verschiedenen Stufen, in der ersten Stufe wird das Metall geschmolzen und in Guss erhalten, bis es blank und klar fliesst. Die fremden Metalle, von denen das Kupfer Spuren zurückhält, oxydiren sich und treten an die Oberfläche, ebenso entweicht der Schwefel als schweflige Säure. In der zweiten Stufe wird unter dem Einfluss der garenden Zusätze ein Theil des Kupfers oxydirt, der sich als Kupferoxydul in dem Metall auflöst und das Kupfer in Garkupfer verwandelt. Ein gewisser Theil des oxydirten Kupfers geht mit den fremden Metallen in die Schlacke, wird aber grösstentheils durch die darauf folgende Schmelzung dieser Schlacke mit reducirenden Flüssen wieder erhalten. Wenn man Kupfer unter einer Decke von Kochsalz schmilzt, so wirken beide chemisch auf einander ein unter Bildung eines rothen, bis jetzt nicht genauer untersuchten Körpers.

**Praktische Ausführung.** I. Steinschmelzen. Wenn eine Röstung vorausgeht, so benutzt man den Tiegel, worin man röstet, auch gleich zur folgenden Operation des Schmelzens; wenn man in einem Rösterscherben röstet, so benutzt man diesen selben Rösterscherben nachher auch beim Rösten des Steins. Das Rösten wird am besten bei dunkler Rothglühhitze vorgenommen und so lange fortgesetzt, bis nach etwa zehn Minuten die blaue Schwefelflamme aufhört und die Oberfläche braunroth aussieht, worauf sie unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie die nicht gerösteten Erze, verschmolzen werden. Diese Maassregeln bestehen hauptsächlich in einer möglichst innigen Mischung mit dem Spatel und Bedecken mit einer mässigen Schicht Borax oder auch des zuzusetzenden Gemisches. Im Anfang der Schmelzung, welche 15 bis 20 Minuten in Anspruch nimmt, macht sich eine Gasentwicklung bemerklich, welche von der Entwicklung von Kohlensäure, schwefliger Säure, salpetriger Säure und Wasserdämpfen herrührt. Gegen den Schluss der Schmelzung geht der Inhalt des Tiegels

in ruhigen Fluss, worauf man denselben aus dem Feuer hebt, durch eine schwenkende Bewegung das etwa an den Seiten Hängende mit dem Uebrigen vereinigt und dann die Schmelzproducte in die Eisenform, Fig. 99 H, ausgiesst. Den entleerten Tiegel untersucht man genau auf etwa an der inneren Seite anhängende Körner von Stein. Wenn die Schlacke angezogen hat, so hebt man den Tiegel mit der Zange auf, taucht ihn einige Male in kaltes Wasser und lässt ihn dann in der Luft abkühlen, weil sich dadurch die Schlacke besser von dem Stein scheidet und bei der Sprödigkeit des letzteren gewaltsamere Mittel, wie Hammerschläge u. s. w., zu vermeiden sind.

Nach der Trennung sind die beiden Producte genau zu besichtigen. Wenn Theilchen des Steins der Schlacke anhängen oder in Körnern darin eingesprengt sind, so muss die Schlacke mit Schwefel oder Eisenkies umgeschmolzen werden, worauf man das Verlorene als eine zweite kleinere Quantität Stein erhält; wenn Theilchen der Schlacke dem Stein anhängen, so löst man sie mit der Schneide des Spatels vorsichtig ab.

Die Schlacke ist in der Regel undurchsichtig, mehr oder weniger glasisch und von einer Farbe, welche vom Weissen ins Graue, Blassgrüne, Flaschengrüne und Schwarze wechselt. Zuweilen zeigt sich eine vom Eisenoxyd herrührende blaue Farbe, welche von der durch Kupferoxyd hervorgebrachten wesentlich abweicht.

Eine gute Schlacke löst sich leicht und ist sehr geneigt unter mässigem Druck in kleine, scharfkantige Stücke zu zerspringen. Ist die Schlacke zu glasisch, so hängt sie zu fest an dem Stein und ist durch Umschmelzen mit vermehrtem Zusatz von Kalk oder Flussspath zu verbessern. Ein Ueberschuss dieser Flussmittel macht die Schlacke steinig, zähflüssig und geneigt den Tiegel anzugreifen. Gewöhnlich giebt man beim Schmelzen auch Salz zu, welches die Mischung während des Schmelzens bedeckt. Dieser Gebrauch jedoch ist nicht ganz zu billigen, denn er erleichtert zwar das Ausgiesen und die Entwicklung der Gase von der Oberfläche, aber durch den Rauch, den es bildet, und durch seine grosse Dünnschmelzbarkeit hindert es den Probirer die gehörige Beschaffenheit der Schlacke wahrzunehmen.

Sieht das beim Schmelzen gebrauchte Salz statt grauweiss röthlich aus, so ist dies ein Beweis, dass es Kupfer enthält.

Stein von guter Beschaffenheit gesteht mit convexer Oberfläche, ist rothbraun, weich, voll Sprünge und leicht zu zerreiben. Die rothbraune Farbe rührt von feinertheiltem, eingesprengtem Kupfer her. Wenn der Stein dem sogenannten „blue metal“ entspricht, so hat er eine blaue Farbe. Sein Kupfergehalt wechselt von 40 bis 60 Proc., sollte aber so nahe wie möglich um 50 Proc. spielen, weil er sich dann am besten für die Röstung eignet. Weicht der Stein von dieser mittleren Beschaffenheit ab, so ist er entweder zu roh, wie man sagt, oder zu fein. Ein roher Stein ist matt, grobkörnig, nicht oder wenig convex an der Oberfläche, die gewöhnlich blasig erscheint, verhältnissmässig hart, und wechselt in der Farbe je nach dem

Verhältniss des Eisens und Kupfers vom Grauen bis ins Messinggelbe, wenigstens auf dem frischen Bruche, während die Oberfläche sehr bald roth, purpurfarbig oder blau anläuft. Der Bruch ist krystallinisch, faserig oder körnig.

Der feine Stein bildet im Gegentheil eine sehr convexe, sehr glatte halbmattglänzende Oberfläche von nahezu schwarzer Farbe; sein Bruch ist glasartig, von dichter Structur und dunkelgrau blau. Ein solcher Stein ist verhältnissmässig hart, schwer zerreiblich, schwieriger zu rösten und meistens von einer nicht gehörig kupferfreien Schlacke begleitet. Bei unvollständiger Schmelzung, bei Ueberschuss von Schwefeleisen oder wenn zu lange in Wasser eingetaucht, besitzt der Stein mitunter die Eigenschaft zu zerfallen.

Die chemische Zusammensetzung der drei erwähnten Sorten von Stein geht am besten aus folgenden im Laboratorium des Verfassers von Daintree ausgeführten Analyse, von Proben aus der Hand eines geübten Probirers von Cornwall hervor.

Bestand:	„Coarse“ (coarse metal).		„Good“ (blue metal).		„Fine“ (white metal).	
	Gefunden	Berech.*)	Gefunden	Berech.*)	Gefunden	Berech.*)
Kupfer . . .	27,74	26,90	58,61	58,28	72,70	73,08
Eisen . . . .	35,05	35,70	16,50	17,18	5,42	5,38
Schwefel . . .	37,10	37,40	24,76	24,54	21,80	21,54
	99,89	100,00	99,87	100,00	99,92	100,00
*) Nach nebenstehenden Formeln	$2\text{Cu}_2\text{S}, 3\text{Fe}_2\text{S}_3$ $\text{Cu}_2\text{S}, 1\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{S}_3$		$3\text{Cu}_2\text{S}, 2\text{FeS}$ $\text{Cu}_2\text{S}, \frac{2}{3}\text{FeS}$		$6\text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS}$ $\text{Cu}_2\text{S}, \frac{1}{6}\text{FeS}$	

Sämmtliche Zahlen sind das Mittel aus je drei Beobachtungen. Man bestimmte das Kupfer mittelst titrirter Lösung von Cyankalium, das Eisen mittelst einer solchen von doppelt-chromsaurem Kali, den Schwefel als schwefelsauren Baryt.

II. Zum Behuf der Röstung des erhaltenen Steins zerreibt man diesen in einem Mörser und spült den Mörser mit etwas Kohlenpulver nach. Die Röstung wird im Tiegel oder besser im Röstscherven in der Muffel mit offener Vorsatzthür mit allmählig gesteigerter Hitze vorgenommen, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Ist die Röstung beendet, so muss die Probe, wenn die Behandlung richtig war, noch pulverförmig sein. Erscheint sie zusammengeballt und klumpig, so muss sie ein zweites Mal mit Anthracitpulver abgerieben und nochmals geröstet werden. Röstet man, wie es bei den gewöhnlichen Probirern üblich, im

Tiegel, so muss der Tiegel im Feuer etwas schräg gestellt und anfangs ununterbrochen umgerührt werden.

Die Röstung gilt als beendet, wenn sich kein Geruch mehr nach schwefeliger Säure entwickelt und erfordert 40 bis 45 Minuten.

III. Rohkupferschmelzen. Man mischt den gerösteten Stein in demselben Tiegel, sofern man sich nicht des Rösterschens bedient hat, mit dem erforderlichen Flussmittel, und sucht die Probe möglichst rasch zu schmelzen, indem man den Tiegel in scharfes Feuer einsetzt. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat — nach 10 bis 15 Minuten — giesst man den Inhalt in die Form und kühlt, wenn er hinreichend erstarrt ist, durch Eintauchen in Wasser. Die Schlacke soll schwarz, glasig und weich sein, rothe Flecken oder Streifen rühren von Mangel an Reductionsmittel, Ueberschuss an Borax, unrichtiger Temperatur oder zu lange fortgesetzter Erhitzung her und sind Beweise vom Kupfergehalte der Schlacke. Diese ist erforderlichen Falls einer zweiten Schmelzung zu unterwerfen und der entleerte Tiegel ist jeder Zeit sorgfältig auf etwa anhängende Kupferkörner zu untersuchen. Der Kupferkönig soll leicht, scharf und sauber von der Schlacke losgehen. Ist seine Oberfläche schwarz oder mit Stein überzogen, so ist dies ein Beweis, dass die Röstung unvollständig und Schwefelmetalle der Oxydation entgangen sind. Eine solche Probe ist als misslungen zu betrachten. Im entgegengesetzten Falle ist die Oberfläche des Kupferkönigs convex, nach der Mitte zu etwas rauh; er bricht kurz unter dem Meissel auf einen Hammerschlag, der Bruch ist feinkörnig, matt und grau oder orangefarbig. Nur bei ganz reinen Erzen gleicht er mehr dem gewöhnlichen reinen Kupfer.

Die Gegenwart von fremden Metallen ist jedoch von grossem Einfluss auf seine Beschaffenheit. — Ein Eisengehalt von 1 Procent und mehr giebt dem Rohkupfer eine blässere Farbe, eine weniger convexe Oberfläche und mehr Härte; bei grösserer Strengflüssigkeit ist er zur Bildung eines unvollkommenen geschmolzenen Königs von unregelmässiger Form geneigt. Eisenreiche Könige entstehen besonders bei Ueberschuss von Reductionsmitteln und allzu hoher Temperatur. — Zinn macht das Rohkupfer härter, von mehr brauner Farbe im Aeusseren; auf den Bruch hat das Zinn selbst bei einem Gehalt von 5 Procent wenig Einfluss, nur dass die Bruchfläche etwas blässer wird. — Bei Gegenwart von Blei, selbst in grösserer Menge, bleibt die äussere Kupferfarbe, die Weichheit und Dehnbarkeit ungeändert, aber der Bruch weicht charakteristisch durch seine matte, körnige Beschaffenheit und blaugraue Farbe ab. Gewöhnlich hat das Vorhandensein von Blei zur Folge, dass sich neben dem Rohmetall noch etwas Stein bildet, und ist deswegen eine für den Probirer höchst störende Erscheinung. — Antimon macht den Kupferkönig hart und spröde und giebt dem Bruche eine matte graugelbe Farbe, die zuletzt bei einem Gehalte von 10 Procent und darüber ins Eisengraue übergeht. — Bei Gegenwart von Zink bleiben die Eigenschaften des Kupfers im Wesentlichen ungeändert, nur dass es mehr ins Gelbe zieht

und zu einem mehr faserig krystallinischen Bruch neigt. — Arsenik wirkt ähnlich wie Antimon. Nickel macht das Kupfer härter und blasser von Farbe. — Silber und Gold, welches jedoch selten vorkommt, können bei der geringen Menge, in der sie überhaupt aufzutreten pflegen, aus der Eigenschaft des Kupfers nicht erkannt werden.

IV. Das Garmachen. Man verwendet dazu den beim Schmelzen zum Rohkupfer gebrauchten Tiegel, den man gehörig ins Feuer einsetzt, so zwar, dass er mit der Mitte genau unter der Fuge der beiden Deckplatten des Windofens steht. Erst, wenn der Tiegel die hellrothe Glühhitze angenommen hat, senkt man den Rökkupferkönig rasch ein und schliesst den Ofen, aber so, dass man durch den Spalt die Schmelzung beobachtet, die alsbald eintritt. Zunächst bemerkt man eine leichte Gasentwicklung von der anfangs trüben Oberfläche des Metalls, aber nach einer kurzen Zeit klärt sich die Oberfläche des Metalls von der trübenden Oxydhaut und erscheint an dem Rande hell und glänzend, während die Mitte ein helles blaugrünes Licht verbreitet. Diese Erscheinung heisst in der Kunstsprache der Probirer das „Auge“ (*eye*) oder der „Stern“ (*star*). Sobald sie eingetreten, giebt man auf die Metallflächen den in der Kupferschaufel, Fig. 99 F, bereitgehaltenen garenden Fluss, lässt das Feuer bei geschlossenem Ofen noch ungefähr 2 Minuten einwirken, nimmt dann den Tiegel heraus und giesst den Inhalt in die Form. Der Garkupferkönig soll dabei stets mit Schlacke bedeckt sein. Nach dem Erstarren fasst man ihn mit der Zange und taucht ihn mit der unteren Fläche rasch ins Wasser, wodurch die Schlacke sich leicht löst. Das ganze Garschmelzen soll nicht mehr als 5 bis 10 Minuten dauern.

Die Schlacke ist in der Regel grau, fleischfarbig oder hellroth, seltener blau, blaugrün oder grün durch Gehalt an Kupferoxyd; ausnahmsweise auch tiefroth von Kupferoxydul, wenn die Oxydation vor dem Einbringen des Flusses zu weit gegangen oder wenn der Fluss selbst zu stark oxydirend wirkt.

Der König selbst hat eine mehr oder weniger ebene, mit einem dünnen orangerothten Anfluge überzogene Oberfläche und ist dabei weich, hämmerbar, dehnbar, schwer brechend und auf dem Bruche von seidenfarbenem Ansehen; oder, und zwar gewöhnlicher, ist er mehr übergar und hat alsdann eine Einsenkung in der Oberfläche und einen körnigen Bruch, bei einer mehr ins Purpurne spielenden Farbe. Erforderlichenfalls, wenn er nicht gar genug ist und im Ansehen dem Rohkupfer noch gleicht, muss das Garmachen wiederholt werden. Beim übergaren oder verbrannten Kupfer, wie man es nennt, ist die Oberfläche rosa oder scharlach, das Metall spröde, der etwas poröse Bruch tiefroth und die Schlacke schwer abzutrennen. Gewöhnlich setzt man beim Garmachen auch Kochsalz zu, es mässigt die allzu rasche Einwirkung der übrigen Flussmittel, unterstützt die Abscheidung des Antimons, Bleies u. s. f., aber es ist kein nothwendiger Zusatz. Bei sehr unreinem Rohkupfer, d. h. bei einem stark Eisen, Zinn, Blei, Antimon, Zink u. s. w. haltenden, ist eine kleine Quan-

tität von Borax mit dem Rohkupfer in den Tiegel eingelegt von Nutzen, insofern es die Oberfläche durch Auflösen der Oxydhaut rascher reinigt. Manche Probirer pflegen den Rohkupferkönig mehrmals hintereinander mit dem garenden Fluss zu schmelzen, was man das „Waschen“ (*washing*) nennt. Blei ist beim Garmachen schwer abzuschcheiden, ohne dass zu viel Kupfer in die Schlacke geht, ähnlich das Antimon, dessen Abscheidung jedoch durch einen kleinen Bleizusatz sehr erleichtert wird. Ein Gehalt von Zinn verzögert das Eintreten des „Auges“. Der Silbergehalt der Erze wird nicht abgeschieden, sondern sammelt sich jederzeit ganz oder nahezu so im Kupferkönig, beträgt jedoch selten über 1 Proc. des Erzes. Im Fall seine Quantität so gross ist, dass er Einfluss auf die Richtigkeit des Kupfergehalts ausübt, so ist der erhaltene Kupferkönig zugleich auf Silber zu probiren, und dieses in Rechnung zu bringen.

Die Schlacke vom Garschmelzen wird zerrieben, mit Weinstein geschmolzen, ausgegossen, geschmolzen, nach dem Erkalten zerschlagen und auf eingeschlossene Kupferkörner (*prills*) untersucht. Diese Körner wiegen nicht über 0,5 bis 3 Decigram.; sie werden gesammelt und mit dem eigentlichen Kupferkönig gewogen.

Im Allgemeinen ist das Garmachen der bei weitem schwierigste Theil des Probirens und die Hauptquelle der Abweichung verschiedener Versuche mit gleicher Probe.

### 3. Einfluss der fremden Metalle auf die Probe auf trockenem Wege.

**Zinn** kommt in den Kupfererzen entweder als Zinnstein (Zinnoxid) oder als Schwefelzinn vor. Das Zinnoxid geht bei der Schmelzung mit Salpeter grösstentheils in die Schlacke; ist das Zinn als Schwefelmetall vorhanden, oder wenn andere Schwefelmetalle in grösserer Menge zugegen sind, so ist es zweckdienlich, stärker zu rösten. Es entsteht dann ein concentrirter Stein und das Zinn ist geneigter in die Schlacke als Oxyd zu gehen.

**Eisen**, der gewöhnlichste Bestandtheil der Kiese. Bei der Behandlung des Schmelzens und Röstens mit Salpeter hat es nicht die geringste Schwierigkeit, selbst grössere Mengen von Eisen als Oxyd in die Schlacke zu treiben.

**Zink** ist kaum anders vorhanden als in der Gestalt von Blende. Auch hier gilt dasselbe wie bei dem Eisen bezüglich der Calcination und der Schmelzung mit Salpeter, sobald nur Eisen und Schwefel hinreichend vorhanden ist zur Bildung des Steins.

**Blei** ist in der Regel nur eingemengt als Bleiglanz, oft aber auch als wahrer Bestandtheil, wie bei manchen Fahlerzen vorhanden. Seine Gegenwart ist mit grossen Unbequemlichkeiten für den Probirer verbunden, weil selbst bei länger fortgesetzter Röstung das Blei nicht in die Schlacke, sondern stets in den Stein geht. Man verfährt am besten in

folgender Weise: Wenn das Erz Schwefelkies enthält, so kann eine vorausgehende Röstung oder der Zusatz von Salpeter unterbleiben und das Erz ohne Weiteres auf Rohstein verschmolzen werden. Ist dieser gehörig im Fluss, so wirft man einige Gran Eisendraht oder taucht das Ende eines Eisenstabes ungefähr 10 Minuten lang ein, worauf man den Stein ausgiesst und erkalten lässt. Beim Loslösen des Steins findet sich dann an der unteren Fläche ein Bleikönig, den man nach dem Zerstossen des Steins im Mörser auslesen kann. Der Stein wird dann wie gewöhnliches Erz probirt; das Blei enthält aber etwas Kupfer, welches auf irgend eine geeignete Weise, z. B. durch Maassanalyse, zu bestimmen ist. Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so muss dieser zugesetzt werden.

**Antimon.** Ein sehr gewöhnlicher Bestandtheil der Fahlerze einer gewissen Gattung. Bei reichen Erzen thut man am besten, dieselben zu rösten, wobei aber mit der grössten Vorsicht das Zusammenballen und die Bildung von Knollen zu vermeiden, also die Temperatur sehr niedrig zu halten ist, da solche Erze zu den leicht flüssigen gehören. Durch die Röstung entweicht das Antimon unter Bildung von viel Antimonoxyd. Das geröstete Erz wird mit Koke oder Anthracit zerrieben und nochmals calcinirt, worauf man es mit mehr Soda und weniger Borax als gewöhnlich auf Rohkupfer verschmilzt. Ist das Erz nach der Röstung zu arm an Eisen und Schwefel, so giebt man ihm vor dem Schmelzen einen Zusatz davon in der gewöhnlichen Art.

**Arsenik.** Wenn dieses als Bestandtheil der Fahlerze vorhanden, so verfährt man wie beim Antimon. Ist es als Arsenikalkies oder als Misspickel vorhanden, so ist eine theilweise Röstung oder Rohschmelzen mit Salpeter nothwendig. Hat man mit arsenikhaltigem Stein zu thun, so wird derselbe calcinirt, nach dem Calciniren mit Kohlenpulver gemengt und wieder calcinirt, um die basischen arseniksauren Salze, die sich bei der ersten Röstung unfehlbar finden, zu reduciren und den Arsenik auszutreiben.

## II. Probiren auf nassem Wege.

Im Allgemeinen geben die Proben auf nassem Wege genauere Resultate und von einer Uebereinstimmung, welche von den Proben auf trockenem Wege weder erwartet noch erzielt werden kann. Es ist indessen von der grossen Anzahl der nach einander aufgekommenen Methoden zur Bestimmung des Kupfers auf nassem Wege nur eine kleine Auswahl für die Zwecke des praktischen Hüttenmanns und mithin hier zur näheren Darstellung geeignet.

Es versteht sich, dass das Probenehmen unter denselben Vorsichtsmaassregeln zu geschehen hat, wie bei dem Probiren auf trockenem Wege;

nur dass man von dem zerriebenen und gut gemischten Muster etwa 100 Gran herausnimmt und in ein unfühlbar feines Pulver verwandelt, wovon man schliesslich die zum Versuch erforderliche Quantität abwägt.

### 1. Volummetrische Proben.

**Methode von Parkes.** Als die zu dieser Probe am besten geeigneten Quantitäten dürfen folgende angenommen werden: Bei Erzen mit einem Gehalt

über 30 Proc. Kupfer etwa	. .	0,5 Grm.
von 4 bis 30 Proc. Kupfer etwa	1,0	„
unter 4 Proc. Kupfer etwa	. .	3,0 „

Die genau abgewogene Menge der zu untersuchenden Erzprobe wird in einem Kolben oder bedeckten Becherglas mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, dann mit concentrirter Salpetersäure übergossen und bei mässiger Wärme digerirt. Von Zeit zu Zeit fügt man vorsichtig Salpetersäure zu, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln. Ist dieser Punkt eingetreten, so verdünnt man mit einer mässigen Quantität Wasser und erhitzt, um die salpetrigen Dämpfe auszutreiben. Die so gewonnene Lösung wird ohne Filtration in ein grösseres Glasgefäss übergegossen, zum Betrag von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Liter mit Wasser aufgefüllt und mit Ammoniak übersättigt, worauf man sie kalt werden lässt. Nach der im Jahre 1851 auf gekommenen u. a. in Südamerika sehr verbreiteten Methode von Henry Parkes wird die aufgeschlossene Probe mit einer Lösung von Cyankalium auf ihren Kupfergehalt probirt. Sie hat den grossen Vortheil, besonders für Zwecke der hüttenmännischen Praxis, dass der Eisengehalt der zu untersuchenden Verbindungen ohne störenden Einfluss ist.

Sie bedarf wie alle Methoden auf nassem Wege einer mehr oder weniger geübten Hand, giebt aber dafür auch Resultate von einer bis auf 0,1 bis 0,2 Proc. gehenden Genauigkeit, die sich durch eine reiche Erfahrung bewährt hat.

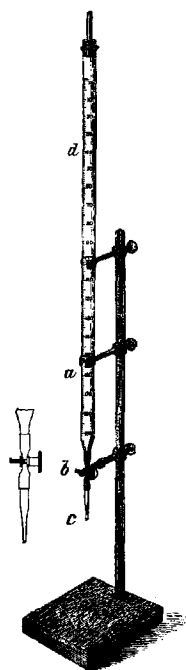
Fügt man zu einer blauen ammoniakalischen Kupferlösung langsam eine Lösung von Cyankalium, so wird die erstere allmählig entfärbt und zuletzt farblos. Hat man vorher auf experimentellem Wege ermittelt, wie viel von jener Cyankaliumlösung erforderlich ist, um die Lösung einer gegebenen Menge Kupfer zu entfärben, so lässt sich leicht durch vergleichende Versuche der Gehalt jeder gegebenen Kupferlösung bestimmen.

Was den Apparat betrifft, so ist der einzig wesentliche Theil die Messröhre. Man wählt sie am besten 18 Zoll lang bei  $\frac{1}{2}$  Zoll lichtigem und 5 Zoll äusserem Durchmesser, sie fast 60 bis 70 Grm. und ist in 200 gleiche Theile getheilt. (Wenn man mehrere Proben zu gleicher Zeit vorzunehmen hat, so ist die Messröhre nach Mohr die beste.) Eine solche Messröhre, Fig. 198, pflegt man in einem Gestell zu befestigen; in der



oberen Mündung ist mittelst eines durchbohrten Korkes eine dünnere Glasröhre eingesetzt, welche dazu dient, mittelst Kautschukverbindung die Messröhre aus dem Vorrathsgefäß zu füllen. Das untere Ende derselben ist zu einer Spitze ausgezogen und durch eine Kautschukverbindung mit einer engen Glasröhre verbunden. Eine Schraube dient zum Zusammen-drücken des Kautschukrohrs und dadurch zur Regelung des Ausflusses.

Fig. 198.



Zur Herstellung der Cyankaliumlösung lässt man 100 Gramm davon in 2 Litres Wasser zer-gehen. Das Cyankalium, welches gegen den Zu-tritt der Luft dicht verschlossen aufzubewahren ist, ist zerfliesslich und löst sich vollends leicht. So wie es in dem Handel zum Vergolden und zu photographischen Zwecken vorkommt, ist es voll-kommen geeignet und die Lösung kann unmittel-bar gebraucht werden; 100 Grm. der Lösung entsprechen ziemlich nahe 1 Grm. Kupfer. Man hat die Zersetzbarkeit des Cyankaliums öfter als einen Einwand gegen diese Proben geltend ge-macht, sie geht indessen so langsam von Statten, dass selbst bei längerer Aufbewahrung die Ge-nauigkeit erst nach Monaten erheblich abnimmt. So entsprachen 100 G. Th. einer Lösung

am 26. October 1858	. .	10,06 G. Th. Kupfer
am 25. Juli 1859	. . .	9,84     "     "
am 20. März 1860	. . .	9,45     "     "
im Juni 1860	. . . .	8,92     "     "

Wie man sieht, beträgt die Abnahme erst in  $2\frac{1}{2}$  Jahre 1 Procent und es genügt, den Gehalt der Lösung etwa von Woche zu Woche durch Cor-rection festzustellen. Diese Feststellung, überhaupt die Bestimmung ihres Werthes gegenüber der Kupferlösung geschieht wie folgt: Man wiegt ein etwa 0,5 Grm. schweres Stück galvanisch niedergeschlagenen Kupfers ab, welches man vorher mit Salpetersäure reinigt, abwäscht und trocknet. Dieses Kupfer löst man in verdünnter Salpetersäure, vertreibt dann nach der Auflösung die salpetrigen Dämpfe durch Erhitzung, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Ammoniak, bringt die Flüssigkeit, nachdem sie inzwischen erkaltet ist, unter die bis zum obersten Theilstrich ge-füllte Messröhre, und lässt allmählig und so lange Cyankalium in die Kupferlösung fliessen, bis die Farbe desselben aus dem Blauen in das Blasslilla übergegangen, worauf man die Anzahl der verbrauchten Grade ab-liest. Man thut gut, zwei oder drei solcher Proben zugleich anzustellen,

weil die Uebereinstimmung mehrerer erst den sicheren Anhaltspunkt gewährt.

Bei der Vornahme des Versuchs untersucht man, wie viel Abtheilungen oder Grade der Messröhre von der in obiger Weise auf ihre Stärke untersuchten Cyankaliumlösung erforderlich sind, um die zu untersuchende Auflösung des Erzes zu entfärben. Aus dem abgelesenen Stande der Cyankaliumlösung und der Messröhre, also an dem Verbrauch an Cyankalium, findet man leicht den Kupfergehalt der Lösung durch einfache Gleichung. Entsprechen z. B. bei dem Versuch mit galvanisch niedergeschlagenem Kupfer 0,5 Grm. desselben 200 Abtheilungen der Cyankaliumlösung und bedurfte man bei der Probe von 1,0 Grm. Erz 105 Abtheilungen, so ist der Kupfergehalt:  $200 : 0,5 = 105 : x$ ;  $x = 0,2652$  Grm. in 1,0 Grm., folglich 26,50 in 100 Theilen.

Der Versuch soll nicht länger als  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden Zeit in Anspruch nehmen. Bei sehr allmählichem Zusatz, wie es in der That nothwendig ist, soll die letzte Färbung etwa 10 Minuten andauern und ungeändert bleiben. Zu besserer Unterscheidung des Farbenwechsels ist es gerathen, das Gefäß auf Papier unter eine weisse Unterlage zu setzen. Bei der Auflösung der Erze in Säuren bildet der abgeschiedene Schwefel nicht selten Tropfen oder Kugeln, welche der Oxydation sehr lange widerstehen und viel Zeitverlust verursachen. Es ist daher besser, diesen Schwefel aus der Auflösung herauszunehmen, zu verbrennen und den etwaigen Verbrennungsrückstand der sauren Flüssigkeit wieder zuzusetzen. Der Bildung von schwerlöslichen basischen Metalloxyden kann durch Zusatz von Salzsäure begegnet werden. Ist Silber zugegen, so muss dieses durch Ausfällung mit Salzsäure und Filtration abgeschieden werden. Eisenoxyd, wenn solches vorhanden, äussert natürlich einen Einfluss auf die Farbe, die dann mehr ins Grünliche geht, nicht aber auf die Entfärbung selbst; eine Schwierigkeit entsteht durch das Eisenoxyd nur ganz zu Ende des Versuchs, doch ist es nur in gewissen Fällen nothwendig, das Oxyd durch Filtration zu entfernen. Nach der Entfärbung der Probe ist das Eisenoxyd stets kupferfrei. Zu Anfang der Probe jedoch hält es etwas Kupfer unlöslich zurück, welches erst nach und nach an die Flüssigkeit übergeht. Aus diesem Grunde kann die Entfernung des Eisenoxydhydrats sogar einen Ausfall von Kupfer bedingen. Will man nach der Bestimmung des Kupfers auch das Eisen noch bestimmen, so filtrirt man dieses ab, wäscht es aus, löst in Salzsäure, reducirt die Lösung mittelst Zink zu Chlorür, und bestimmt den Gehalt desselben maassanalytisch durch doppeltchromsaures oder übermangansaures Kali.

Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist die Menge des zur Uebersättigung der Kupferlösung verwendeten Ammoniaks von Einfluss und fallen die Resultate derselben je nach dem Grade der Uebersättigung verschieden aus. Fleck<sup>1)</sup> hat daher eine Abänderung zur Umgehung dieses

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1859, 1313.

Uebelstandes vorgeschlagen. Man soll die Kupferlösung statt mit ätzendem mit kohlen saurem Ammoniak übersättigen, auf 60° C. erwärmen und 2 Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Ferrocyankalium in 20 Thln. Wasser hinzufügen. Beim Titiren mit Cyankalium wird zuerst das Doppelsalz des Kupfers mit dem Ammoniak zerstört; in dem Augenblick, wo diese Zersetzung vollendet ist, färbt das weitere hinzukommende Cyankalium die Flüssigkeit roth (ohne Niederschlag zu bilden), und der letzte Tropfen stellt die Farblosigkeit wieder her. Das Auftreten der rothen Farbe rührt von Ferrocyankupfer her und zeigt die Grenze, das Verschwinden der rothen Farbe den Schluss der Reaction an, welche dadurch mit grosser Schärfe erkannt werden kann.

Was den Einfluss von fremden Metallen auf die Genauigkeit der Probe betrifft, so hat man darüber umfassende Versuche in der Art angestellt, dass man die Stärke einer und derselben Lösung von Cyankalium mittelst abgewogener Mengen galvanisch niedergeschlagenen Kupfers theils ohne, theils mit Zusatz von fremden Metallen (in der folgenden Uebersicht als Lösungen der Chlorverbindungen) bestimmte.

Gew. Th. Kupfer . .	5,345	5,675	4,230	8,150	10,735	6,90	5,80	5,955	5,335	4,700
Verbrauch an Cyankaliumlösung in G. Th.	910	960	720	1350	1800	1160	910	1020	910	790
1000 G. Th. Cyankal. entspr. G. Th. Kpfr.	5,873	5,910	5,875	5,960	5,960	5,948	5,810	5,838	5,863	5,974
Bei Zusatz von:	keinem fremden Metall	Blei, Antim. Zinn u. Wismuth		Antimon	Wismuth	Blei	Zinn	Arsenik		

Die nahe Uebereinstimmung der Zahlen der dritten Columne erweisen, dass die dem Versuch unterworfenen Metalle, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth und Arsenik, keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Kupferbestimmung ausüben. Anders verhält sich dies bei Nickel, Kobalt, Zink und Silber. Nickel und Kobalt verhindern die völlige Entfärbung der Kupferlösung, so dass man den Zeitpunkt der vollständigen Zersetzung nicht mehr gehörig zu erkennen vermag. Silber und Zink äussern eine Einwirkung auf das Cyankalium, so dass der Verbrauch an diesem Salz aufhört ein richtiges Maass des Kupfergehaltes zu sein. Es sind daher bei Gegenwart dieser Metalle (Kobalt, Nickel, Zink, Silber, auch unter Umständen des Eisens und Mangans) gewisse Vorsichtsmaassregeln nothwendig.

• **Eisen** kann ein mechanisches Hinderniss abgeben, insofern bei grösseren Quantitäten längere Zeit zum Absitzen nöthig ist und sich erst in der klar gewordenen Flüssigkeit die Farbe wie die Entfärbung richtig beur-

theilen lassen. Ist das Eisen als arseniksaures vorhanden, so ist dieses in Ammoniak auflöslich und bildet mit dem Blau des gelösten Kupfers eine braungrünliche Flüssigkeit. Diese störende Farbe lässt sich leicht durch Zusatz von etwas schwefelsaurer Bittererde beseitigen, worauf man ohne zu filtriren wie gewöhnlich verfährt.

**Mangan** kommt selten vor in Kupfererzen; sollte es der Fall sein, so schlägt man dasselbe als Oxyd durch Zusatz von kohlsaurem Ammoniak und einigen Tropfen Brom und Erhitzen nieder.

**Nickel** und **Kobalt** verrathen sich gewöhnlich dadurch, dass die blaue Lösung nach dem Entfärben eine gelbe Farbe behält. Das Kupfer muss, wenn diese beiden Metalle gegenwärtig sind, durch Niederschlagung getrennt werden.

**Zink** kommt sehr häufig als Blende in den Kupfererzen vor; seine Gegenwart wird bei der Probe durch keine Erscheinung angezeigt, allein durch seine stärkere Verwandtschaft zum Cyan des Cyankaliums verwandelt es sich in Cyanmetall, ehe das Cyankalium auf das Kupfer einwirkt. Es wird daher bei Gegenwart von Zink mehr Cyankalium verbraucht, als dem Kupfer entspricht.

**Silber** wird auf die oben angegebene Weise ausgeschieden. Bei Gegenwart von Zink, Nickel und Kobalt trennt man das Kupfer von diesen, und zwar entweder durch Ausfällen in metallischem Zustande mittelst Eisen oder durch Ausfällung der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, oder endlich und zwar am besten durch Fällung mit unterschwefligsaurem Natron. In allen diesen Fällen ist der gewaschene Niederschlag natürlich zum Behuf der Probe in Säure wieder aufzulösen.

Die Bestimmung des Kupfers durch unterschwefligsaures Natron auf maassanalytischem Wege ist von E. O. Brown<sup>1)</sup>, hat besonders ausgedehnte Anwendung bei der Untersuchung von Geschützmetall, Bronze, käuflichem Kupfer u. s. w. gefunden. Diese Methode gründet sich auf die Reaction des Jods gegen unterschweflige Säure, welche sich in Jodwasserstoffsäure und Tetrathionsäure umsetzen. Zur Erkennung der Vollkommenheit dieser Zersetzung dient eine Auflösung von Stärke. Mässige Temperaturunterschiede sowie Abweichungen in dem Aeussern der Manipulation sind ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats.

Es sind dabei folgende Reagentien erforderlich:

1. Eine Auflösung von 1300 Gran krystallisirtem unterschwefligsauren Natron, deren Stärke vorher in der beschriebenen Weise mittelst galvanisch niedergeschlagenen Kupfers festgestellt wird.

---

<sup>1)</sup> Quart. Journ. Chem. Soc. April 1857.

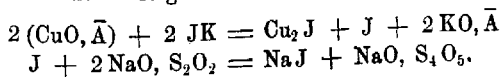
2. Jodkalium, welches möglich frei von jodsaurem Kali sein soll.

3. Stärkeflüssigkeit, durch Kochen von Stärke in einer grossen Menge Wassers und Absitzenlassen der unlöslichen Theile (Hülsen der Stärkekörnchen) bereitet.

Man beginnt damit, dass man 0,5 bis 1,0 Grm. des Kupfers oder der Kupferlegirung in Salpetersäure auflöst und bis zur Vertreibung der salpetrigen Säure kocht. Zu der so erhaltenen und etwas verdünnten Lösung setzt man so lange kohlen-saures Ammoniak, bis etwas Kupfer sich bleibend niederschlägt. Man fügt dann einen Ueberschuss von Essigsäure zu, giesst die Flüssigkeit in ein grösseres Gefäss, spült sorgfältig nach und verdünnt abermals mit Wasser, worauf man 4 Grm. Jodkalium in der Flüssigkeit löst. Durch diesen Zusatz wird unter Bildung von Jodkupfer ( $\text{Cu}_2\text{J}$ ) und essigsau-rem Natron, die Hälfte des Jods frei, welche sich in dem Ueberschuss des Jodkaliums auflöst. Dieses dem zu ermittelnden Kupfergehalt äquivalente freie Jod ist es, welches den durch Lösung von un-ter-schweffligsaurem Natron bekannten Gehalts titirt wird. Zu dem Ende lässt man von dieser Lösung zuerst so viel zu, bis das freie Jod grössten Theils verschwunden und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Um den Schluss der Reaction bequemer festhalten zu können, fügt man nunmehr etwas Stärkelösung hinzu und fährt mit der Zersetzung durch die Lösung fort, bis die anfangs violette Farbe verschwindet. Alsdann versetzt man die jodhaltige Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung, worauf sie sich durch den Rest des freien Jods bläut. Die Bläuung durch Stärke dient lediglich als Mittel, den Zeitpunkt der vollständigen Bindung des Jods mit Sicherheit festhalten zu können, denn man braucht nunmehr nur langsam mit Zusatz des un-ter-schweffligsauren Natrons fort-zufahren, bis zum Verschwinden der blauen Farbe, um die Menge der ver-brauchten Titirflüssigkeit und somit des gesuchten Kupfers zu wissen.

Die Gegenwart des Eisens schadet durch die gelbbraune Farbe in der mit Essigsäure übersetzten Flüssigkeit; es ist daher in dem Falle vorzuziehen, aus der Auflösung des Erzes das Kupfer vorher als Schwefel-metall zu fällen und mit diesem allein zu operiren.

Wenn man Jodkalium zu der essigsauren Auflösung von Kupfer-oxyd hinzufügt, so bildet sich Halbjodkupfer, während ein Aequivalent Jod frei wird und sich in dem überschüssigen Jodkalium auflöst. Das Kalium des zersetzten Antheils bildet mit der Essigsäure essigsau-eres Kali. Durch Zufügen der Auflösung von un-ter-schweffligsaurem Natron zu der Halbjodkupfer und freies Jod enthaltenden Auflösung der Probe verwan-delt sich das freie Jod in Jodnatrium, während sich tetrathionsaures Natron bildet. Die Stärke dient nur zur Führung des Auges bei dieser Zersetzung, welche durch folgende Gleichungen dargestellt werden kann:



## 2. Gewöhnliche Probe auf nassem Wege.

Mehrere Proben auf nassem Wege gehen darauf hinaus, das Kupfer in Form eines reindarstellbaren Niederschlags bekannter Zusammensetzung abzuscheiden, den man schliesslich trocknet und wägt.

Hierher gehört die sogenannte „modificirte schwedische Kupferprobe“. Wie die Probe auf trockenem Wege die gewöhnliche Kupferarbeit, so ist diese das Cementkupfermachen im Kleinen. Sie beruht auf der bekannten Eigenschaft des Kupfers, aus seinen Lösungen durch metallisches Eisen vollständig als regulinisches Kupfer ausgefällt zu werden. Eine abgewogene Menge des Erzmusters wird in Königswasser aufgeschlossen, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zusetzt, und zur Trockne gebracht, worauf man den Trockenrückstand mit angesäuertem Wasser in der Wärme aufnimmt und erforderlichen Falls vom unlöslichen Zinn- und Antimonoxyd abfiltrirt, wobei gehörig mit destillirtem Wasser nachzuwaschen ist. Aus der klaren Lösung fällt man das Kupfer kochend mit reinem Eisen (Drathstücken) aus. Das gesammelte niedergeschlagene Kupfer ist vor dem Wägen von dem Rest des eingelegten Eisens zu befreien, auszusüssen und zu trocknen.

Bei grosser Einfachheit hat diese Probe manche Schwierigkeiten. Zunächst die Ausscheidung von Schwefel in Tropfen beim Aufschliessen, die oft Partikeln des Erzes einschliessen und sehr lange der Säure widerstehen. Ferner die Neigung des Eisenoxys, welches stets in den aufgeschlossenen Erzen enthalten ist, basische unlösliche Salze zu bilden, die sich mit dem Kupfer niederschlagen. Aus diesem letzteren Grunde ist es stets besser, das Kupfer rasch und in der Siedhitze, als langsam in der Kälte zu fällen. Dass alles Kupfer aus der Lösung ausgefällt ist, erkennt man daran, dass ein eingetauchtes blankes Eisen nicht mehr kupferroth anläuft.

Probe mit unterschwefligsaurem Natron. — Ein anderer Weg der analytischen Bestimmung des Kupfers in den Erzen ist der durch unterschwefligsaures Natron. Die Zersetzung des Erzes geschieht dabei wie gewöhnlich durch Schwefelsäure und Salpetersäure. Die verdünnte Auflösung wird filtrirt, das Filter nachgewaschen und die filtrirte Lösung zum Sieden erhitzt. Dieser Lösung setzt man langsam eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu. Der ganze Kupfergehalt wird auf diese Weise als Halb-Schwefelkupfer in Gestalt eines schwarzen Niederschlags abgeschieden, der sich, wenn man fortfährt zu erhitzen, zusammenballt und absetzt. Fügt man von da an noch mehr unterschwefligsaures Natron hinzu, so entsteht nur noch ein weisser Niederschlag von Schwefelmilch. Man sammelt den Niederschlag von Schwefelkupfer auf einem Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, löst ihn nach dem Trocknen behutsam von dem Filter los, äschert dieses ein, fügt den Rückstand zu dem Niederschlag und glüht denselben im Porzellantiegel

bei mässiger Hitze, bis der ungebundene Schwefel verbrannt ist, worauf man das Gewicht des Schwefelkupfers bestimmt. 100 G. Th. unterschwefligsaures Natron entsprechen 9,78 G. Th. Kupfer. Das geglühte Schwefelkupfer soll eine matt graublaue Farbe besitzen und muss auf seine Reinheit untersucht werden. Kupferoxyd schadet nicht, weil es den nämlichen Kupfergehalt besitzt wie das Halbschwefelkupfer.

Die Methode ist geeignet, wo man das Kupfer von Kobalt, Nickel, Zink, Mangan zu trennen hat. Sie kann wesentlich dadurch abgekürzt werden, dass man das Erz vorher bis zu einem gewissen Grade röstet, ehe man es in Salpetersäure auflöst. Das geröstete Erz hinterlässt stets bei der Behandlung mit Säure, unlösliches Eisenoxyd.

Bei der Probe von Kupfererzen, die die Kupferverbindung sehr vertheilt und eingesprengt enthalten, ist es oft unmöglich, den vollen Gehalt durch blosses Kochen mit Säure auszuziehen und in Lösung zu bekommen, in diesem Fall, ebenso bei der Bestimmung des Kupfers in Schlacken, ist es gut, der Probe die Aufschliessung mit doppelt schwefelsaurem Kali vorausgehen zu lassen.

#### Colorimetrische Probe.

Selbst in den bestgeleiteten Kupferwerken ist es ein Bedürfniss, die Schlacken von der Roharbeit fortlaufend auf ihren Gehalt an Kupfer zu untersuchen, nicht bloss in Gestalt von eingesprengten Tropfen oder Körnern, sondern auch als wirklichen Bestandtheil. Für diesen Zweck, überhaupt aber für die Untersuchung besonders ärmerer Erze, hat eine handliche und einfache Methode viel Eingang gefunden, die auf der dunkelblauen Färbung, welche Kupferlösungen durch Ammoniak annehmen, beruht.

Man verschafft sich eine Reihe von am besten flachviereckigen Flaschen von gleicher Form, gleichem Inhalt und gleichem möglichst farblosen Glas, und füllt diese mit den bei der Probe zur Vergleichung dienenden Lösungen an. Diese werden aus abgewogenen regelmässig von Flasche zu Flasche steigenden (etwa von 5 zu 5 Milligr.) Mengen reinen Kupfers dargestellt, mit Ammoniak übersättigt und auf gleiches Volum gebracht. Sie bilden so eine Stufenleiter, deren Farbenintensität im Verhältniss des Kupfergehalts wächst. Bei der Untersuchung einer Schlacke u. s. w. wird die Probe fein gerieben, in Königswasser aufgeschlossen und die gewonnene kupferhaltige Lösung in einer gleichen Flasche wie die beschriebene mit Ammoniak übersättigt und auf das Volum der Normallösungen gebracht.

Indem man nun die Farbe dieser Auflösung mit der Farbenstufenleiter der vorher bereiteten Reihe von Normallösungen vergleicht, findet man leicht, welchem Farbenton und folglich welchem Kupfergehalt sie entspricht. Wenn es wünschenswerth ist, die Kieselerde der Schlacke zu beseitigen, so verfährt man ähnlich, wie bei der Elementar-Analyse, d. h. man digerirt die fein geriebene Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure

bis zur vollständigen Aufschliessung, verdampft zur Trockne, nimmt den Trockenrückstand wieder mit etwas Salzsäure auf, der man einige Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des Eisens zusetzt, verdünnt und filtrirt, worauf man nach gehörigem Auswaschen verfährt wie oben.

Grosse Verdünnung der zu prüfenden Kupferlösung ist eine unerlässliche Bedingung, denn die intensive Farbe concentrirter ammoniakalischer Kupferlösungen schliesst jede Unterscheidung der Intensität, selbst bei sehr verschiedenen Kupfergehalten, gänzlich aus. Eine weitere nothwendige Vorsicht besteht darin, dass man während der Prüfung die Flaschen auf weisse Unterlagen und in das zur Beobachtung günstige Licht stellt. Es ist nicht nothwendig, die durch Auflösung der Schlacke gewonnene Flüssigkeit jedesmal zu filtriren, es genügt vielmehr, sie durch Absitzen klären zu lassen. Die Genauigkeit dieser Probe wird durch die Gegenwart von Eisenoxyd einigermaassen beeinträchtigt, insofern dieses, wie schon oben bemerkt, stets einen gewissen Antheil des Kupfers unlöslich zurückhält; ebenso stört Nickel und Kobalt, überhaupt alle Gemengtheile, welche farbige Auflösungen geben, die Genauigkeit.

Le Play scheint sich das Verdienst der Einführung dieses einfachen und so praktischen Verfahrens zuzuschreiben, wenn er<sup>1)</sup> sagt: „Nach vielen vergeblichen Versuchen kam ich zuletzt auf eine Methode, welche in Bezug auf Bequemlichkeit und praktischer Ausführung nichts mehr zu wünschen übrig lässt; sie beruht darauf, dass man aus der Identität der ammoniakalischen Lösung des Kupferoxyds auf den Gehalt an Kupfer schliesst.“ Indessen hat schon Heine<sup>2)</sup> im Jahre 1839 dasselbe Verfahren zur Bestimmung des Kupfergehalts der Rohschlacken vorgeschlagen, also neun Jahre früher als Le Play; in den englischen Kupferhütten soll es von Keates schon im Jahre 1830 angewendet worden sein.

Jacquelin hat die Farbenprobe dahin abgeändert, dass man nur eine einzige Normallösung bedarf. Diese wird wie im vorigen Fall hergestellt, aber mit sehr niederem Kupfergehalt (0,0025 Grm.) und hermetisch in ein Glasrohr eingeschmolzen. Man bringt nun 2 Grm. des zu probirenden Materials in eine ammoniakalische Auflösung und schliesst auf den Kupfergehalt aus der Quantität Wasser, welche zur Verdünnung erforderlich ist, um diese Lösung auf die Farbenintensität der Normallösung herab zu bringen.

### Vergleichung der Cornwallischen Probirmethode mit der auf nassem Wege.

In dieser den Hüttenleuten gegenüber etwas delicates Frage steht nichtsdestoweniger fest, dass bei der Verhüttung im Grossen (und zwar ausschliesslich des Verlusts von 5 Procent Erz, welche man früher auf dem

<sup>1)</sup> Procédés métallurgiq. S. 454. — <sup>2)</sup> Bergwerksfr. 1839. Bd. I, S. 33.



Transport zu den Hütten berechnete) stets mehr Kupfer gewonnen wird als die genannte Probe anzeigt. Dieser Verlust auf Seite der Probe liegt theils in dem Verstäuben feiner Erztheile bei dem Rösten, theils darin, dass bei dem nachherigen Schmelzen des Garrostes kleine Tropfen Stein in der Schlacke verloren gehen, am meisten aber beim Rohkupferschmelzen und Garmachen der Probe aus ähnlichem Anlass. Man weiss, dass die Abweichung bei der Prüfung des Erzes durch zwei verschiedene Probiren hauptsächlich im Garmachen, als dem schwierigsten Theil der Operation, beruht, insofern hierbei ein Verlust an Kupfer in der Schlacke am meisten angezeigt ist. Der wirkliche Kupferverlust pflegt im verkehrten Verhältniss zu dem Gehalt des Erzes an Kupfer zu stehen, während die Abweichung zwischen dem Ergebniss der trocknen und nassen Probe im Allgemeinen mit diesem Gehalt zu nehmen.

Die Probe auf trockenem Wege liefert also stets weniger Kupfer, als die Kupferarbeit im Grossen. Das Bestreben, die Grösse des Verlustes festzustellen, scheiterte anfangs an der Geheimthuerei der Hüttenleute in Swansea, bis es endlich gelang, durch Capitain Petrie und andere ihm Gleichgesinnte, Proben von allen im Jahr 1859 in Swansea zu Markt gebrachten Erzmustern zu erhalten, wie sie allein für diese Betrachtung maassgebend sind. Davon wurden in dem Laboratorium der Bergschule zu London Durchschnittsmuster entnommen, in ein unfühlbar feines Pulver verwandelt, nach gehöriger Mischung geeignete Quantitäten abgewogen und einer genauen Analyse unterworfen. In der beifolgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Analysen mit den auf den Hüttenwerken selbst erhaltenen Ergebnissen der Proben auf trockenem Wege zusammengestellt (siehe S. 316):

Den Zahlen der Columnen 6 und 7 liegen folgende Methoden zu Grunde:

a. Das Erz wurde mit Schwefel- und Salpetersäure aufgeschlossen, die Auflösung mit Wasser verdünnt und nach der Uebersättigung mit Ammoniak nach der Methode von Parkes mit Cyankaliumlösung geprüft.

b. Aufschliessung der Erze wie bei a.; zur verdünnten und filtrirten Lösung wurde unterschwefligsaures Natron hinzugefügt, der Niederschlag von Schwefelkupfer von der Lösung unter den gehörigen Vorsichtsmaassregeln getrennt und zum Behuf der Prüfung nach Parkes' Methode in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt.

c. Aufschliessung des Erzes und Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer wie in b.; aus der Auflösung des Schwefelkupfers in Salpetersäure bestimmte man das Kupfer als Kupferoxyd durch Fällung mit Kali.

Die sechste Columnne enthält die Bestimmungen von R. Smith, Vorstand des Probirlaboratoriums der Bergschule in London nach der Methode a., die der 7ten Columnne die Bestimmungen von Weston, ehemaligem Schüler desselben. Und zwar sind die mit \* bezeichneten Zahlen nach der Methode b., die übrigen nach der Methode c. erhalten.

	Ursprung der Erze	Gangart	Methode v. Cornwall ausgeführt		Probe auf nassem Wege durch			Unterschied zwischen Columnne 2 und 5	
			von dem Verkäufer	auf den Hütten	R. Smith	W. Weston	Mittel	absolut	auf 100 Th. Kpfr.
1.	Cuba; Golkonda	Kupfer-, Schwefelkies, Quarz etc. . . . .	11 — 5	11 — 4	11,80	11,90*	11,85	0,35	2,95
2.	" "	Kupfer-, Schwefelk., Quarz	11 — 4	11 — 4	11,80	12,01*	11,90	0,40	3,36
3.	" "	Kupferkies, Quarz etc. .	21 — 7	22 — 0	22,34	22,46*	22,40	0,40	1,78
4.	" "	" "	25 — 4	25 — 2	26,10	26,50*	26,30	1,05	3,99
5.	Cobre; Henrietta	" "	12 — 5	13 — 0	14,12	14,18	14,15	1,15	8,12
6.	" "	" "	12 — 7	12 — 6	13,47	13,45	13,46	0,71	5,27
7.	" Catherine Rosser	" "	12 — 2	12 — 2	13,87 <sup>1)</sup>	14,08	13,97	1,72	12,31
8.	Bearhaven; Allihies	" "	9 — 4	9 — 3	11,08	10,86 <sup>3)</sup>	10,97	1,60	14,58
9.	" Swansea	" "	10 — 4	10 — 6	13,22	13,07	13,14	2,39	18,18
10.	Springbock; Texian	" "	36 — 2	35 — 4	38,51	38,65*	38,58	3,08	7,98
11.	" "	" "	36 — 2	35 — 4	38,76	38,43	38,59	3,09	8,00
12.	British Regulus; Dart	Aus Eisen, Schwefel und Kupfer . . . . .	16 — 3	15 — 6	18,37	18,47	18,42	2,67	14,49
13.	Ookip; Texian	" . . . . .	34 — 0	34 — 0	37,25	37,28	37,27	3,27	8,77
14.	" "	" . . . . .	31 — 0	31 — 2	33,00	32,71	32,86	1,61	4,90
15.	Bampfylde; Anna Elisabeth	Fahlerz mit Hämatit . .	15 — 6	16 — 1	17,75	17,45	17,60	1,48	8,52
16.	Spanisch; Catherine Rosser	" . . . . .	2 — 4	2 — 7	3,40	3,51	3,46	0,59	17,05
17.	Australisch; Rail	Aus Halbschwefelkupfer, mit Schwefeleisen . .	64 — 3	62 — 0	67,55 <sup>2)</sup>	67,28	67,41	5,41	8,03
		Durchschnitt . . . .	21,46	21,26	23,081	23,076	23,079	1,82	8,72
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.

<sup>1)</sup> Mittel aus zwei Bestimmungen 13,95 u. 13,81. — <sup>2)</sup> Ebenso aus 67,60 u. 65,50. — <sup>3)</sup> Ebenso und zwar 10,90 (nach dem Verfahren b) und 10,81 (nach Verfahren c) s. Text.

Es ergibt sich aus dieser analytischen Uebersicht zusammengekommen, insbesondere aus den Durchschnittswerthen, dass, wenn die Probe auf trockenem Weg 91,28 Gewichtstheile Kupfer in dem zu verhüttenden Erz anzeigt, der Hüttenmann in der Wirklichkeit 100 Gewichtstheile Kupfer empfängt. Man darf jedoch nicht vergessen, dass dieser Unterschied nur unter der Voraussetzung der Tabelle, d. h. nur unter der Voraussetzung gilt, dass bei der Verhüttung der Erze die Beschickung aus gleichen Antheilen jeder Sorte zusammengesetzt wird, was in der Praxis in keiner Weise der Fall ist. Der Ueberschuss der Ausbeute an Kupfer im Grossen gegen die durch die trockene Probe angezeigte Quantität wird zu durchschnittlich 9 Procent angeschlagen; ein Theil dieses Ueberschusses erklärt sich jedoch aus dem Zuschlag von 5 Procent zu dem angelieferten Erz und der Ueberschuss an Kupfer im Erz, welchen die Hüttenleute über die Angabe der Trockenprobe hinaus empfangen, muss erheblich grösser als 8,72 sein; denn zu den 9 Procent an Mehrausbeute im Grossen kommt noch der ganze und zwar ziemlich beträchtliche Verlust an Kupfer durch die Rohschlacke hinzu.

Einen ähnlichen Vergleich zwischen dem Werth der trocknen und nassen Probe bei den Mansfeldischen Kupferschiefen giebt die nachstehende Uebersicht. Die trocknen Proben sind von der Hand eines sehr geübten Hüttenprobirers, die nassen Proben sind jedesmal das Mittel aus zwei in der Bergschule zu London angestellten Versuchen, der eine mittelst Maassanalyse durch Cyankaliumlösung durch R. Smith, der andere mit unterschwefligsaurem Natron durch Tookey. Trockne und nasse Proben sind durchgehends von einem und demselben Erzmuster.

Cornwall'schen Methode auf trockenem Wege	Probe auf nassem Wege	absolut	für 100 Thle. Kupfer
Proc.	Proc.	Proc.	
157/8	20,19	4,31	21,35
7 1/2	9,88	2,38	24,09
2 1/2	4,97	2,47	49,29
3	5,68	2,68	47,18
1	2,53	1,53	39,52
3 1/8	6,44	3,31	51,39
8	10,10	2,10	20,79
1/2	1,48	0,98	66,21

Eine dritte auf andere Erze bezügliche Vergleichung (I.) verdankt der Verfasser Edward Riley, welcher seiner Zeit mit der chemischen Untersuchung der Eisenerze in der Bergschule zu London beauftragt war.

Auch hier sind die Proben beiderlei Art mit ein und demselben Muster ausgeführt, die auf trockenem Wege durch Penrose von Redruth, die nasse von Riley. Man verfuhr bei der letzteren so, dass man die Erzprobe zuerst röstete, dann in Salzsäure auflöste, die Auflösung mit schwefligsaurem Natron kochte, um alles Eisen in Oxydul zu verwandeln, aus dieser sauren Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff fällte und das gefällte Schwefelkupfer zum Behuf der maassanalytischen Probe (mittels unterschweifligsauren Natrons und Jodkaliums nach Brown) in Salpetersäure löste. Die Probe 4 gab bei einem andern Probirer  $3\frac{1}{8}$  Procent Kupfer. Ganz ebenso wie (I.) giebt (II.) einen Vergleich der beiden Methoden durch einen ehemaligen Schüler des Laboratoriums der Bergschule in London.

I.	a.	b.	c.	d.	e.	f.
	Kupfergehalt nach der			Unterschied zwischen		Blei in 100 Thln. Erz
	Cornwall. Methode a. trocken. Wege	Probe auf nassem Wege	gewöhn- lichen Analyse	$\frac{b. + c.}{2}$	und a.	
				absolut	f. 100 Thle. Kupfer	
Kupferkies . .	28 $\frac{3}{8}$	25,04	24,92	2,60	10,41	1,77
„ . .	8 $\frac{1}{2}$	10,69	10,29	1,99	18,97	8,69
Schwefelkies .	2 $\frac{3}{8}$	3,52	3,44	1,11	31,81	0,18
„ .	2 $\frac{1}{8}$	4,86	4,92	2,76	56,23	4,30
II.	a.	b.	c.	d.	e.	
Stein . . . .	10 $\frac{7}{8}$	12,57	—	1,70	13,52	
„ . . . .	10 $\frac{1}{8}$	11,54	—	1,42	12,30	
Schwefelkies .	2 $\frac{7}{8}$	3,14	—	0,27	8,59	
„ .	0 $\frac{7}{8}$	1,66	—	0,79	47,59	
„ .	3 $\frac{1}{8}$	4,75	3 $\frac{7}{8}$	1,25	26,31	
„ .	3 $\frac{1}{4}$	4,59	3 $\frac{5}{8}$	1,15	25,05	
	v. Christoe	in Swansea				
	probirt.					

Endlich gab kupferhaltiger Eisenkies einen Kupfergehalt:

Durch die Maassanalyse mit Cyankalium unmittelbar (R. Smith) von	6,04
Ebenso nach vorgängiger Röstung (R. Smith) . . . . .	6,06
Durch Fällung mit unterschweifligsaurem Natron und Wägen	
als Schwefelkupfer (C. Tookey) . . . . .	6,02

Durch Maassanalyse mit Cyankalium durch zwei andere Personen von	6,12
Ebenso . . . . .	5,98
Durch Probiren auf trockenem Wege . . . . .	5,80

Nach den in Obigem niedergelegten Erfahrungen verdient die nasse Methode als der beste Anhaltspunkt für Consument und Producent der Kupfererze sicherlich den Vorzug und allgemein eingeführt zu werden. Wenn man zu Gunsten der Cornwall'schen Methode auf trockenem Wege geltend gemacht hat, dass sie den besten Anhaltspunkt für den Hüttenmann, d. h. einen Kupfergehalt angebe, der einen der Ausbeute im Grossen am meisten genäherten Werth darstelle, so liegt darin eine Illusion, denn es liegt weit mehr in dem Interesse des Hüttenmanns den wahren Kupfergehalt der Erze, folglich auch den wahren Verlust an Kupfer bei der Verhüttung zu erfahren, als den ungefähren Betrag des Kupfergehalts der Erze, welchen er nach der jeweiligen Verhüttungsmethode ausbringen wird. Zudem steht nichts im Wege auf Grund des erfahrungsmässigen Verlustes seinen Betrag aus dem absoluten Kupfergehalt der Erze zu berechnen.

## Gewinnung des Kupfers.

### Allgemeines.

Zur Verhüttung der Kupfererze dienen entweder Schachtöfen oder Flammöfen. Beide Processe unterscheiden sich nicht nur äusserlich durch Construction, Form und Handhabung der Oefen, sondern auch innerlich durch die chemischen Principien, wonach die Abscheidung der fremden in dem Erz mit dem Kupfer verbundenen Stoffe beruht, also in der Art wie das Kupfer reducirt wird.

Der Flammofenprocess besteht anfangs aus einer Reihe von Operationen, welche nur eine Anreicherung des Kupfers in den Zwischenproducten bezwecken, zuletzt aus der Reduction des Kupfers aus den angereicherten Producten, welche auf einer gegenseitigen Zersetzung der darin enthaltenen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen beruht. Dabei liegen die Hüttenproducte stets von dem Brennstoff getrennt. Bei dem Schachtöfenprocess sind die Erze oder die daraus gewonnenen Zwischenproducte in ein und demselben Raum in unmittelbarer Berührung mit dem Brennstoff; es geht zwar ebenfalls eine Anreicherung voraus, aber die Reduction erfolgt zuletzt vorzugsweise durch die Kohle, mit der man feuert. —

Ursprünglich kannte man keine andere Verhüttung der Kupfererze als die in Schachtöfen, d. h. in stehenden mit Kohle und Gebläse betriebenen Oefen; sie sind noch die bei weitem herrschende Methode im Osten Europas, in Schweden und Deutschland. Erst im Beginn des vorigen Jahrhunderts, nachdem man angefangen hatte, die Steinkohle zu indu-

striellen Zwecken heranzuziehen und in den Flammöfen das tauglichste Werkzeug dazu gefunden hatte, entwickelte sich in der Anwendung beider auf die Kupferverhüttung der Flammofenprocess. Diese wichtige Neuerung nahm naturgemäss ihren Ausgang in dem Hauptlande der Steinkohle, in Grossbritannien und zwar in Wales <sup>1)</sup>. Sie ist die herrschende Methode des westlichen Europas, hat aber angefangen mit dem Gebrauch der Steinkohle sich rückwärts nach Osten zu verbreiten.

## I. Von der Verhüttung der Kupfererze in Schachtöfen.

### Allgemeines.

Bei der Verschmelzung der Kupfererze ist es zwar im Allgemeinen und jederzeit der letzte Zweck, das Kupfer durch Reduction metallisch darzustellen und von den fremden Bestandtheilen dadurch abzuscheiden dass man diese in Silicate, d. h. in Schlacken überführt, die bei der Temperatur der Oefen schmelzen und vermöge ihrer chemischen wie physikalischen Natur von dem Kupfer scharf und vollständig getrennt bleiben; allein die Natur und das Verhalten beider Erzbestandtheile — des Kupfers wie der begleitenden Stoffe und fremden Metalle — schliesst den Gedanken gänzlich aus, durch den Schmelzprocess an sich eine Scheidung des reinen Kupfers von dem übrigen Bestand durch dessen Verschlackung (und Verflüchtigung) zu erzielen. Im Gegentheil liegt es immer nur in der Absicht des Hüttenmanns durch die Verschmelzung an sich und die sie unterstützenden Processe, den Bestand der Erze in Schlacke und ein noch unreines mit Schwefel und fremden Metallen verunreinigtes Kupfer, als vorläufiges Product — Schwarz- oder Rohkupfer — zu scheiden. Erst eine zweite in Princip wie Ausführung wesentlich verschiedene Arbeit hat die Bestimmung, das rothbrüchige noch unbrauchbare Halbproduct zu reinigen und in die für die Anwendung geeignete Form überzuführen, d. h. garzumachen. Jede Zugutemachung von Kupfererzen zerfällt daher in die zwei getrennten Hauptarbeiten: in die Verhüttung auf Schwarzkupfer und in das Garmachen.

Zum Behuf der Verschlackung, also Bildung von kieselsauren Verbindungen, müssen die fremden Metalle — und es ist das Eisen, um welches es sich vorzugsweise handelt — der Kieselerde als Sauerstoffverbindungen geboten, sie müssen, da sie als Schwefelverbindung vorhanden sind, durch Oxydation in Sauerstoffverbindungen verwandelt werden. Dies ist die Aufgabe der Röstung. So sehr der Hüttenmann ein Interesse hat, die fremden Metalle durch das Verschmelzen in die Schlacke zu bringen, hat er noch das grössere, das Kupfer davor zu bewahren. Die Möglichkeit, dieser Doppelbedingung beim Schmelzen der gerösteten Erze

---

<sup>1)</sup> In Swansea, gegenwärtig Hauptsitz der britischen Kupfergewinnung, bestanden vor 1720 keine Kupferhütten.

zu genügen, ist allein in dem verschiedenen chemischen Verhalten des Kupfers und Eisens gegeben. Wie in der Einleitung des Näheren erörtert, bindet das Eisen allemal den Sauerstoff, das Kupfer jederzeit den Schwefel, wenn sie gleichzeitig beiden gegenüberstehen. Es fliesst daraus die wichtige Regel, dass in dem gerösteten Erz immer hinreichend Schwefel übrig sein muss, um das Kupfer vollständig zu binden, wenn es möglichst vor Verschlackung geschützt sein und nicht zu Verlust gehen soll.

Die im Zusammenhang mit diesem Verhalten auftretende Schwefelverbindung des Kupfers ist stets mit anderen Schwefelmetallen, besonders Schwefeleisen, gemengt, weil man sich mit der Röstung nicht bis an die äusserste Grenze wagen darf. Sie heisst der Stein. Bei zu weit getriebener Röstung droht aber nicht nur Verlust an Kupfer durch die Schlacke, sondern auch ein verfrühtes Auftreten von Schwarzkupfer, ein um so grösserer Fehler, weil zu dieser Zeit nur ein über die Maassen unreines und schwer zu verbesserndes Schwarzkupfer möglich ist. Beim ersten Schmelzen des gerösteten Erzes — Erz-, Roh- oder Sulusmelzen — ist es daher entschieden für die Güte wie für vollständiges Ausbringen des Kupfers vortheilhaft, mehr auf viel und armen, als auf wenig reichen Rohstein zu arbeiten. Ueberhaupt hat das Rohschmelzen weniger die Bedeutung, den Kupfergehalt der Kupfererze anzureichern, als vielmehr diese von der beibrechenden Berg- und Gangart zu befreien und für die weiteren Arbeiten reiner herzustellen.

Jeder Schmelzung des gewonnenen Steines geht eine Röstung voraus und jede Röstung ist eine weitere Reinigung des Steines von fremden, besonders den schädlichen flüchtigen Metallen. Es hängt nun von der Beschaffenheit der Erze und des daraus gewonnenen Steines und von ihrer anfänglichen Reinheit und Reichhaltigkeit ab, wie weit man darin zu gehen hat. Bei weniger reichen Erzen ist meist eine eigene Schmelzarbeit mit dem gerösteten Rohstein nothwendig, welche lediglich die Anreicherung des Kupfers im Stein zum ausgesprochenen Zweck hat, das Spuren, Doubliren oder Concentriren genannt.

Der dabei gewonnene Concentrations- oder Spurstein, bei günstigeren Verhältnissen unmittelbar der geröstete Rohstein, werden schliesslich beim Lech- oder Rohkupferschmelzen zu Schwarzkupfer reducirt. Auch hierbei richtet man sich so ein, dass immer etwas, wenn auch wenig Stein gebildet wird — Dünnstein, Oberlech, der keiner weiteren selbstständigen Arbeit unterliegt, sondern bei den vorhergehenden Schmelzungen zugesetzt wird.

Am meisten Schwierigkeit verursacht ein Gehalt der Erze von Zink und von Arsenik (Antimon), weil jenes durch die Röstung gar nicht, dieses nur schwer und theilweise entfernt werden kann. Beim Zink gelingt dies nur durch die Zusammenwirkung einer wiederholten Röstung, wodurch es in Oxyd verwandelt, mit einer wiederholten Schmelzung, wodurch es reducirt und verflüchtigt wird. Bei Arsenik (und Antimon) ge-

lingt es gar nicht vollständig, selbst wenn man stark röstet, und dann leicht mit Verlust an Kupfer durch die Schlacke. Die Fähigkeit des Arseniks, ähnliche Verbindungen mit den Metallen wie der Schwefel, sonst „Speise“ genannt, zu bilden, verursacht bei arsenhaltigen Erzen das Auftreten der „Arsenikkönige“ und der „Eisensäuen“ die oft auch Molybdänverbindungen sind.

Aus den im Folgenden gegebenen Beispielen der in der Praxis gangbaren Methoden lässt sich am besten ersehen, wie man im Einzelnen der Ausführung von diesen allgemeinen Grundlinien abweicht.

### 1. Kupferverhüttung in Indien und Japan.

**In Indien.** Die älteste Form des Schachtofenprocesses unterscheidet sich von der heutigen eigentlich nur durch den kleineren Maassstab, nicht im Princip. Sie besteht bei den halbcivilisirten Nationen in unveränderter Form fort. Von der Kupferarbeit bei den Hindu giebt H. F. Blanford ein Schüler des Verfassers (beim *Geological Survey of India* angestellt) folgende genaue Beschreibung, wie er sie als sachkundiger Augenzeuge im Mahanuddy Thal des Sikkim Himalya gesehen, einige Meilen von dem Terai.

Die Arbeiter sind Nepalesen und haben die Gruben von der Regierung in Pacht. Diese Gruben stehen in einer aus Quarz und Hornblende bestehenden Felsart von feingeschichteter Structur an, deren Schichten in einem Winkel von  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  nach Nord einfallen. Er enthält einen Gang von sehr geringer Mächtigkeit, aus wenig Kupferkies mit sehr viel Eisenkies. Bei der Förderung der Erze, die sehr roh und nach Art eines Raubbaues geschieht, bedient man sich zumeist des Feuersetzens und haut die gelockerten Erze entweder mit Schlegel und Eisen (Fig. 101) oder mit einem Spitzhammer (Fig. 102) aus.

Fig. 101.

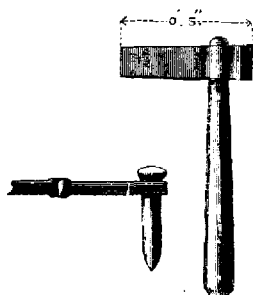
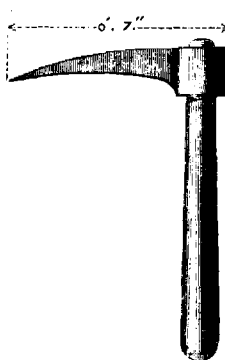


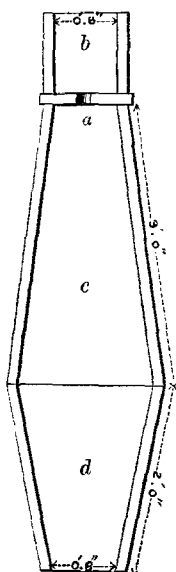
Fig. 102.





Die so gewonnenen sehr armen Erze werden, nach vorgängiger oberflächlicher Scheidung von Hand in einem schweren Steinmörser zerkleinert und den weiblichen Gehülsen zur nassen Aufbreitung übergeben.

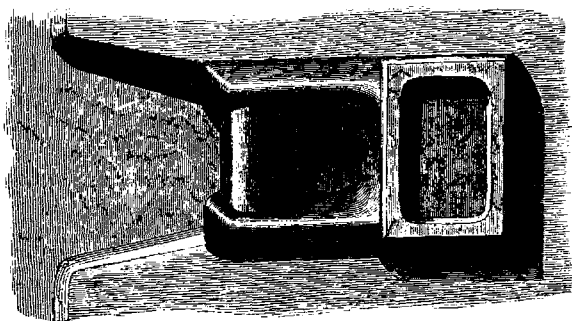
Fig. 103.



Diese bedienen sich einer Art Wascherhd von Holz (Fig. 103), der mit dem in Cornwall zum Aufbreiten der Zinngrauen gebräuchlichen Aehnlichkeit hat. Der obere Theil *b* ist mit Thon ausgefüllt und darin eine Art Rinne zum Zuführen des Wassers ausgehöhlt. Die Wäscherinn zertheilt bei der Oeffnung *a* der Scheidewand eine Hand voll des zerkleinerten Erzes nach der andern in den Strom, der es in seinem weiteren Verlauf auf der gereinigten Fläche *cd* absetzt. Wenn sich darauf hinreichend Erz gesammelt hat, so unterbricht man das Nachtragen, streicht aber das Abgesetzte mit den Fingern wie mit einer Krücke aufwärts gegen den Strom, bis das Taube von dem Erz hinreichend geschieden ist. Was auf dem unteren Ende *d* des Herdes sich ablagert, wird als nicht schmelzwürdig über die Halde gestürzt und nur das reinere auf dem oberen Theil *c* zum Schmelzen abgegeben.

Der Ofen oder Herd (Fig. 104 im Grundriss) ist aus einem sandigen Thon auf eine etwa 2 Fuss hohe Bank von Erde geschlagen. Die Vertiefung in der Rückwand ist zur Aufnahme der Schlacke bestimmt; die zwei einfachen Blasebälge bestehen aus Ziegenhäuten ohne Naht mit thönernen Düsen und werden von einem Knaben getrieben, der die enge

Fig. 104.



Oeffnung an dem zugebundenen Theil mit der einen Hand abwechselnd schliesst und aufmacht, während er mit der andern Hand den Balg abwechselnd aufzieht und zusammendrückt. Als Brennmaterial dient ausschliesslich Holzkohle.

Wenn das Feuer im Gange ist, giebt man einige Hände voll von dem vorher getrockneten und mit Holzkohle gemengten Erze auf. Nach dem Niederschmelzen sammelt sich eine Art Stein am Boden, bedeckt von der Schlacke, worauf die Kohle schwimmt. Man nimmt alsdann die Kohle fort, besprengt die Schlacke mit Wasser, hebt sie nach dem Gestehen ab und legt sie zum Verköhlen in die dazu bestimmte Vertiefung der Rückwand. Ist die Schlacke beseitigt, so giebt man die Kohlen wieder in den Herd, mit einer zweiten Beschickung von Erz, mit der man ebenso verfährt u. s. w., bis sich etwa 8 bis 10 Pfund Stein („*crude metal*“) angesammelt haben.

Dieser Stein wird nach dem Erkalten zerkleinert, mit Kühkoht angemacht und zu Ballen geformt; diese Ballen trocknet man an der Sonne und zündet sie in einem kleinen Röststadel an, den man lose aus auf die hohe Kante gestellten Schlackenstücken zusammenstellt. Nach dem Rösten unterwirft man ihn einem zweiten Schmelzen in dem beschriebenen Herd, wobei zwei Producte fallen: 1) Metallisches Kupfer, etwa  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des Steins; 2) eine Schlacke, die nicht weiter benutzt wird und aller Wahrscheinlichkeit nach wesentlich aus der Asche der in grosser Menge verbrauchten Holzkohle stammt und ihrer sehr basischen Beschaffenheit wegen zur vollständigen Abscheidung und Reduction des Kupfers beiträgt.

Sehr ähnlich ist das Verfahren zu Singhana in Indien (unter 28° 5' nördlicher Breite und 75° 53' Länge westlich von Greenwich nach einer zu Calcutta veröffentlichten Beschreibung <sup>1)</sup>). — Die Erze, ein quarziger Kupferkies, werden zerkleinert, mit Kühkoht gemengt und in 5 Zoll lange, 1 $\frac{1}{4}$  Zoll dicke Wülste geformt, die man in 4 Fuss breiten, 1 $\frac{1}{3}$  Fuss hohen Haufen schichtet und anzündet. Nach dieser Röstung besitzt das Erz eine rothe Farbe und ist zum Schmelzen geschickt. Zu dem Ende macht man eine Art Ofen, indem man in eine dicke Lage Sand ein 12 bis 15 Zoll weites Loch von 2 bis 3 Fuss Tiefe gräbt und den Boden desselben zuerst mit einer Schicht feinen gelben Sandes und darüber mit einer Schicht Asche bedeckt, die beide nachher zu einem Herd zusammenbacken. Man senkt nun abwärts gegen diesen Herd von drei Seiten thönerne Düsen ein (die vierte Seite dient zum Abfluss der Schlacken) und füllt die Zwischenräume zwischen denselben mit Thonmasse aus, so dass ein ringförmiges Futter entsteht, auf welchem man als Fortsetzung drei Thonringe von 15 Zoll Weite, 9 bis 10 Zoll Höhe und 3 Zoll Dicke aufbaut. Am Grund des Futters bringt man Löcher oder Abstiche an, die einstweilen mit Thon verschlossen werden.

Man schmilzt in dieser Art von Ofen in zehn Stunden Tagesarbeit 200 Pfd. Erz bei 240 Pfd. Kohle mit einem Zuschlag von 160 Pfd. Eisenschlacke, die man zu diesem Zweck aus der Entfernung bezieht. Am andern Tag nach dieser Schmelzung kann man das gewonnene Kupfer

<sup>1)</sup> In den *Gleanings in Science*, Calcutta. — Nro. 36, Decbr. 1831, S. 380 ff.

herausnehmen und zum Garmachen in einem ähnlichen Ofen verwenden. Das gargemachte Kupfer, Barren von 1 Fuss Länge und 4 Pfd. Gewicht, ist violett von Farbe und noch sehr spröde.

**In Japan.** Die Verhüttung des Kupfers in Japan ist weit mehr vorgeschritten und der europäischen ähnlich; man errichtet solid construirte Oefen von grösseren Dimensionen, die nicht jedesmal frisch errichtet werden müssen, bleibend unter Hütten. Nach einer (in chinesischer und japanesischer Sprache abgefassten) Beschreibung der dortigen Metallurgie des Kupfers <sup>1)</sup> sind die Erze sehr gemischter Natur und geben nach vorgenommener Handscheidung 5 bis 10 Procent Kupfer.

Man beginnt mit einer Röstung in Stadeln oder Röstofen unter abwechselnder Schichtung von Erz und Holz, die etwa 10 Tage (nach dem japanesischen Text 30 Tage) dauert. Es folgt eine Schmelzung, bei welcher sich der ziemlich grosse Ofen allmählig mit dem kupferhaltigen Schmelzproduct anfüllt, während die Schlacke in gleichem Maass durch eine Rinne abgelassen wird. Ist der Ofen voll, so wird dieses Product (der Stein) durch aufgespritztes Wasser in Scheiben gerissen (vergl. den europäischen Schachtofenprocess). Bei ganz reichen Erzen findet sich unter dem Stein auch etwas Rohkupfer. Der in Scheiben gerrissene Stein wird einer der ersten ganz gleichen zweiten Röstung und Schmelzung unterworfen, nur dass mit dem erhaltenen Rohkupfer, ehe man es in Scheiben reisst, eine Zwischenprocedur bei verschlossener Ofengicht vorgenommen wird, deren Einzelheiten und Zweck sich aus dem hier dunklen Text nicht näher errathen lässt.

Die Rohkupferscheiben werden in ein Giesshaus gesendet, vor einem Gebläse gargemacht und das Garkupfer in Barren gegossen.

Nach der oben genannten Beschreibung werden bei diesem Umgiesen des in Scheiben gerissenen Kupfers zu Barren die Formen mit einem dicken hänfenen Tuch bedeckt, mit warmem Wasser besprengt und in einen damit angefüllten hölzernen Trog gesenkt. Das Wasser muss warm sein, weil sonst die Formen zerspringen und gefährliche Explosionen entstehen.

Thunberg, der im Jahre 1771 die holländische Gesandtschaft nach Jeddo begleitete, giebt von dieser Manipulation eine etwas abweichende aber klarere Beschreibung. Als Form dient nach ihm ein starkes hänfenes über einen Rost von Eisenstäben gelegtes Tuch; man drückt es möglichst gleichmässig in die Zwischenräume und füllt alsdann das Gefäss, worin der Rost liegt, soweit mit Wasser an, bis dieses das Tuch überschwemmt. Durch Eingiessen des geschmolzenen Garkupfers in diese mit Wasser erfüllten Vertiefungen des Tuchs erhält man ebenso viele Barren von

<sup>1)</sup> Worüber das „Chinese Repository“ Mai bis December 1840 Bericht mit Auszügen giebt.

höchst blanker Oberfläche. Die Barren werden endlich sortirt und mit einer ihrer Qualität entsprechenden Preisaufschrift versehen.

Die Barren von japanesischem Kupfer sind ausgezeichnet scharlachroth. Man hat versucht, dieselben in England nachzuahmen, indem man Barren von derselben Form goss und sie noch heiss, entweder unmittelbar nach dem Erstarren unter Wasser von bestimmter Temperatur bewegte, oder vor dem Erstarren sammt der Form in eine Wassercisterne stützte.

## 2. Verhüttung der Kupfererze in Schweden.

### In Atvidaberg.

Die Hauptkupfergruben in Schweden sind die alten weltberühmten Bergwerke von Fahlun in Dalekarlien und die von Atvidaberg in Ostrogothien, nahe vier deutsche Meilen von Linköping, woselbst die Grube von Bersbo die bedeutendste ist. Die schwedischen Erze bestehen aus Kupferkies, Schwefelkies, Magnetkies, Zinkblende (in den Gruben von Bersbo  $\frac{1}{3}$  des Gewichts), Magneteisenstein, Quarz, Feldspath, Glimmer, Granat, zuweilen Kalkspath und hier und da, aber selten, Bleiglanz. In einer Grube kommen noch weisser Kobalt, dann Flussspath und zuweilen Arsenikalkies hinzu. Die Hauptbestandtheile, Kupfer, Schwefelkies und Zinkblende sind oft so innig gemengt, dass ein geübtes Auge dazu gehört, sie zu unterscheiden. Im Ganzen sind die Erze arm und liefern, die von Fahlun 4 Procent, die von Atvidaberg 5 Procent Schwarzkupfer beiläufig.

Der nachstehenden Beschreibung ist das Verfahren der Kupferverhüttung von Atvidaberg und zwar theils nach directen Mittheilungen der dortigen Geschäfts-Vorsteher Malmquist und A. Grill, theils nach Veröffentlichungen von J. Ahrend <sup>1)</sup> von den Ockerhütten am Harz und von Bredberg <sup>2)</sup> zu Grunde gelegt.

Insofern es beim Verschmelzen der Erze bezüglich der Schlackenbildung darauf ankommt, ein geeignetes Verhältniss zwischen Eisen- und Kieselerdegehalt zu bewahren, pflegt man von vorn herein die kiesigen von den quarzigen auszuhalten.

**Die Oefen.** Bei der Verhüttung dienen dreierlei Arten von Oefen: zum Erzschnmelzen, zum Schwarzkupferschnmelzen und zum Garmachen.

Die Oefen zum Erzschnmelzen Fig. 105, 106 u. 107 stellen die Construction nach den Abbildungen von Bredberg dar, wie sie kurz vor 1848 eingeführt wurden.

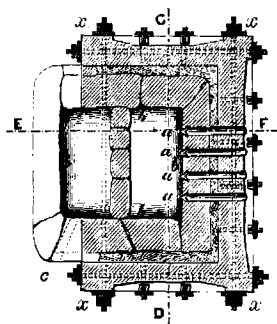
Der Ofen besteht aus einem Schacht von 18 Fuss Höhe, im Quer-

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenmännische Zeitung Febr. 28, 1859, S. 59 ff.

<sup>2)</sup> Bergwerksfreund 1850, Bd. XIII, S. 410 ff.

schnitt von der Form eines länglichen Vierecks, dessen kleinere Seite sich nach der offenen Gicht verjüngt. Diese Verjüngung entsteht durch eine Neigung der innern Fläche der Vorderwand, deren äussere Fläche jedoch wie die übrigen Wände senkrecht ist. Diese letzteren ruhen auf gewöhnlichen Fundamenten im Boden und schliessen den Ofen mit hin nach drei Seiten ab; von der vorderen Seite ist der Ofen dagegen offen und die Vorderwand deshalb auf der gerippten Eisenplatte *f* schwebend errichtet. Von der Platte *f* abwärts ist die Wand viel dünner und zu einer sogenannten Brust verlängert, welche auf dem eisernen Balken *d* ruht und leicht ausgewechselt werden kann. Der Brust gegenüber in der Rückwand ist

Fig. 105.



Der Brust gegenüber in der Rückwand ist

Fig. 106.

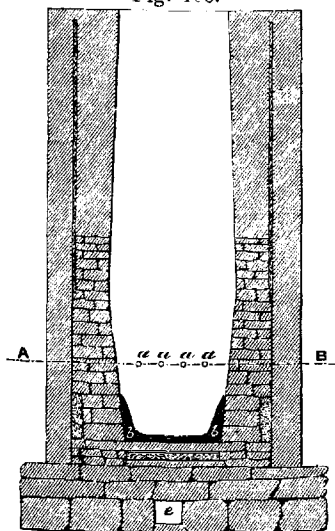
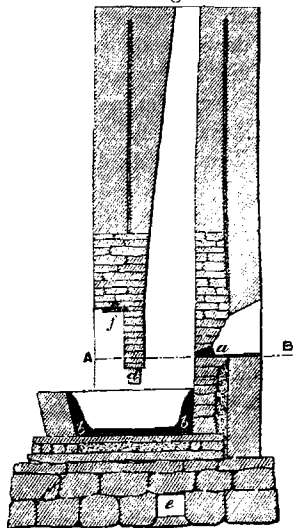


Fig. 107.



0 5 10 15 20 F. engl.

die Form zu vier Düsen *a, a*. Den Grund des Schachtes bildet der Herd *bb*, ein seichtes viereckiges Becken, welches stark über die Vorderwand vorspringt und somit nach vorn offen ist. In eben diesem vordern Theil ist der Stich, eine Oeffnung zum Ablassen der Schmelzproducte, angebracht.

Die Wände des Ofens bestehen aus einer Rau- und aus einer Futtermauer; die letztere ist von Glimmerschiefer, bei dem oft Talk die Stelle von Glimmer vertritt. Zwischen beiden Mauern ist ein Zwischenraum,

eine Füllung, die zum Zusammenhalten der Wärme, dann zum Auswechseln der Futtermauer und vorzüglich dazu dient, ihre Ausdehnung in der Hitze für die Rohmauer unschädlich zu machen. Von aussen erhält diese bis zu einer gewissen Höhe von unten auf Schutz und Halt durch eine starke eiserne Rüstung *x, x*, Fig. 105. Die Abzuchten *ee* sind dazu bestimmt, die Trocknung der Fundamente zu befördern und zu erhalten. — Der Ofen wird im Boden und an den Seiten mit einem etwa 4 Zoll starken Futter aus gleichen Theilen Sand und Thon ausgeschlagen, darauf folgt, wenn es mit Kohlenfeuer ausgetrocknet ist, ein zweites ähnliches Futter aus einem Gemisch von gleichen Theilen Sand, Thon und Kohlengestübbe. Ein eingesteckter Holzapfen, den man nach dem Trocknen zurückzieht, bildet die Stichöffnung.

Ueber der Gicht des Ofens ist ein Rauchfang zur Ableitung der den Arbeitern schädlichen schwefeligen Dämpfe.

In Atvidaberg sind vier Bredberg'sche Oefen neben drei nach der von Ahrend beschriebenen Art im Betrieb. Die Bredberg'schen oben abgebildeten weichen von den Ahrend'schen darin ab, dass ihr Schacht eines regelmässigeren Niedergangs der Gichten wegen, 10 Fuss über der Sohle bis zur Gicht, mit einer Scheidewand versehen ist, wodurch sich die Dimensionen überhaupt etwas ändern. Das tägliche Ausbringen sowie der Brennstoffverbrauch sind höher als bei den von Ahrend beschriebenen Oefen. Folgende Zusammenstellung giebt einen übersichtlichen Vergleich der Grössenverhältnisse:

	Ofen nach	
	Bredberg	Ahrend
Höhe von der Sohle bis zur Gicht . .	24 Fuss 0 Zoll	18 Fuss 0 Zoll
„ „ „ „ bis zur Scheidewand . .	10 „ 0 „	— „ — „
„ „ „ „ bis zu den Düsen . .	4 „ 0 „	4 „ 0 „
„ „ „ „ bis zur Brust . .	2 „ 6 „	— „ — „
„ des Herdes „ v. d. Sohle b. z. Rand	2 „ 3 „	— „ — „
Breite des Ofens im Herd	3 „ 8 „	3 „ 8 „
„ „ „ in der Höhe der Düsen	4 „ 0 „	3 „ 10 „
„ „ „ 8 Fuss von der Sohle .	6 „ 0 „	4 „ 0 „
„ „ „ bei der Gicht (einschliesslich Scheidewand) .	6 „ 0 „	3 „ 6 „
Tiefe des Ofens an der Sohle . . . .	5 „ 6 „	5 „ 4 „
„ „ „ am Rand des Herdes .	6 „ 0 „	— „ — „
„ „ „ in der Höhe der Düsen	2 „ 6 „	— „ — „
„ „ „ 8 Fuss von der Sohle	2 „ 6 „	— „ — „
„ „ „ bei der Gicht . . . .	1 „ 9 „	1 „ 10 „
„ „ „ am untern Rand d. Brust	— „ — „	10 „ 8 „

Der Ahrend'sche Ofen ist vom untern Rand der Brust an auf eine Höhe von 5 Fuss 6 Zoll gleich tief und zieht sich von da an bis an die Gicht allmählig zusammen. Es sind drei Düsen vorhanden, an der Mün-

dung  $1\frac{3}{4}$  Zoll weit und, von Mittel zu Mittel gerechnet, in einem Abstand von 12 Zoll.

Seit dem Jahre 1861 hat man aus Anlass des geringeren Gehalts der Erze bei steigenden Brennstoffpreisen, angefangen, den Betrieb mit heissem Wind unter Benutzung der Gichtflamme einzuführen.

Die Fig. 108 u. 109 <sup>1)</sup> stellt einen Schwarzkupferofen nach Bredberg's Abbildungen dar. Die Einrichtung ist im Wesentlichen dieselbe, wie die

Fig. 108.

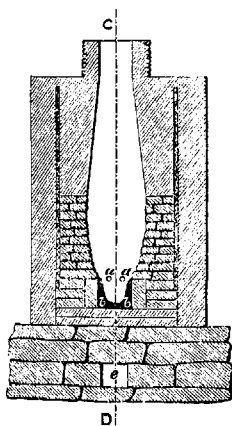
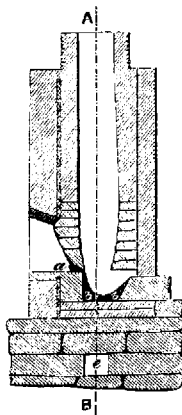


Fig. 109.



der Oefen zum Rohschmelzen; die wichtigste Abweichung besteht in folgenden Punkten: Die Schwarzkupferöfen sind bedeutend kleiner. Die Düsen liegen in einem gegenseitigen Abstände von 10 Zoll  $3\frac{1}{2}$ ° gegen den Horizont geneigt, sind  $1\frac{1}{2}$  Zoll weit und arbeiten mit einem Windstrom, der in der ganzen Schmelzzeit gleichmässig auf  $\frac{7}{8}$  Zoll Quecksilber erhalten wird. Der Stich steht mit einer 36 Fuss langen Rinne von Eisenplatten in Verbindung, die durch Zwi-

schenwände in zehn Abtheilungen getheilt ist, von denen die entfernteren immer etwas tiefer liegen; der Höhenunterschied der ersten und letzten beträgt 2". Als man 1851 einen der Oefen mit drei Düsen erweiterte, und mit einer stehenden Scheidewand versah, ergab sich eine wesentliche Verbesserung, indem man 19 Proc. Brennstoff bei einem täglichen Mehrausbringen von 23 Proc. ersparte. Das Ausmaass der Schwarzkupferöfen ist:

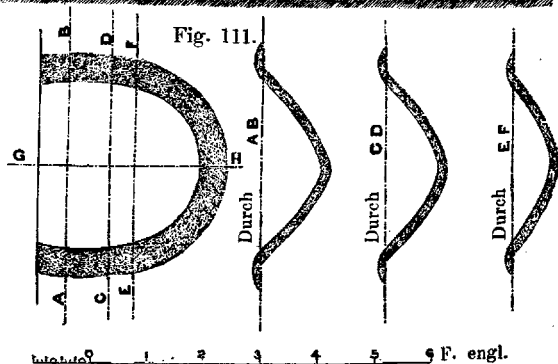
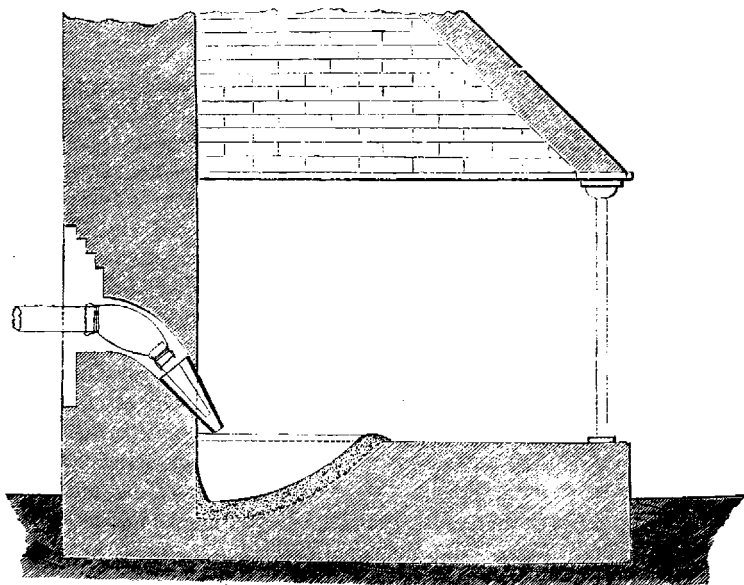
	Fuss		Zoll	
Stärke der Längsscheidewand . . . . .	0		6	
Höhe von der Sohle bis zur Gicht . . . . .	17		3	
"    "    "    "    "    "    Scheidewand . . . . .	6		6	
"    "    "    "    "    zu den Düsen . . . . .	2		0	
	Fuss		Zoll	
Seiten des Querschnittes an der Sohle . . . . .	2	4	und	2 0
"    in der Höhe der Düsen . . . . .	2	10	"	2 6
"    6 Fuss über der Sohle . . . . .	4	6	"	2 6
"    bei der Gicht . . . . .	2	6	"	1 6

<sup>1)</sup> Der Maassstab ist der der Figuren 105 bis 107.

Um die Neigung zu dem sehr störenden Auftreten von Eisensauen zu vermindern, leitet man in der Höhe von 8 Fuss über dem Herde einen Theil der Ofengase ab und benutzt ihn zur Heizung des Dampfkessels.

Der Garherd, Fig. 110 u. 111, ist die zu Avesta in Schweden gebräuchliche Form (nach einer von Grill dem Verfasser übermittelten Zeichnung), wo man die Erze von Fahlun verhüttet. Er besteht im Wesentlichen aus

Fig. 110.



einem Mauerkörper, einer Art Plattform, aus Back- oder Bruchsteinen, in welcher eine rundliche beckenartige, mit einem Gemisch aus feuerfestem Thon, Sand und Kohlengestübbe ausgefüllte Vertiefung, der eigentliche Herd, angebracht ist. Nach Ahrend sind die zu Atvidaberg gebräuch-



lichen Herde von 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Fuss Durchmesser und 15 bis 18 Zoll Tiefe mit einem gutgeschlagenen Futter von englischem feuerfesten Thon und Sand versehen. Die Plattform ist vorn 16 Zoll hoch, steigt aber rückwärts allmählig an und ist von oben ganz mit Eisenplatten bedeckt. Die kupferne Düse ragt 4 Zoll in den Herd mit einem Stechen von  $45^0$  und ist an der Mündung  $1\frac{1}{2}$  Zoll weit. Man bläst mit einem Wind von  $1\frac{3}{4}$  bis  $2\frac{5}{8}$  Zoll Quecksilberdruck.

**Verhüttung der Erze.** 1) Röstung. Man röstet die Erze entweder in Stadeln oder in Haufen. Die ersteren bestehen aus zwei an einander gebauten, vorn offenen, Vierecken von 10 Fuss hohen Mauern. Die Hauptmauer dieses Doppelvierecks ist 50 Fuss und die daranstossenden Seitenmauern 28 Fuss lang, bei einer Stärke von 7 Fuss; die oberen Kanten sind abgerundet. Auf dem ebenen Boden der beiden gleichgrossen Abtheilungen schichtet man 1 Fuss hoch Holz, darüber 4 Fuss Erz in gröberen Stücken, oben hin kleineres Erz, bis der Stadel voll ist. Zwischen die Erzlage kommen zwei 4 Zoll starke Schichten Holzkohlenklein, eine in der Höhe von 4 Fuss, die andere in der Höhe von 7 bis 8 Fuss. Zuletzt giebt man dem Ganzen von der offenen Seite und von oben eine Decke von Erzschlich, worauf das Anzünden des Holzes erfolgt. Die Röstung dauert 4 bis 6 Wochen; bei dem freien Luftzutritt entwickelt die in dem Erz enthaltene Zinkblende einen reichlichen Rauch von Zinkoxyd, der die Oberfläche der Schichten und der Erzstücke im Innern überzieht. Die Erze sollen zum Behuf des Röstens in faustgrosse Stücke zerschlagen sein, nur wenn man eine zweimalige Röstung vornimmt, ist etwas grösseres Korn zulässig.

Bei der üblicheren Röstung in Haufen schichtet man die Erze in derselben Weise mit Holz und Holzkohle wie bei den Stadeln, aber in freien Haufen ohne Mauern, von 30 Fuss im Geviert und 10 Fuss Höhe, die man äusserlich mit kleinerem Erz bedeckt und mit Schlich überzieht.

Nur die weichen oder kiesigen Erze unterwirft man einer zweiten, in gleicher Weise ausgeführten Röstung, die jedoch nur 3 bis 4 Wochen dauert, worauf man die grösseren Klumpen zu Stücken von der Grösse eines Hühnereies zerschlägt.

Die Erze sollen überall gleich stark geröstet und der Schwefelgehalt der gargerösteten Erze im Durchschnitt 20 bis 30 Proc. betragen. Dies setzt aber einen regelmässigen und gutgeleiteten Gang voraus, wie man ihn in den beschriebenen, den Zufälligkeiten der Witterung sehr ausgesetzten Vorrichtungen nicht immer einzuhalten im Stande ist. Es kommen im Gegentheil nur allzuhäufig Unregelmässigkeiten vor, und man findet die Erze an manchen Stellen kaum verändert, an anderen gesintert oder gar zusammengefloßen. Doch hängt das Ausbringen und die Reinheit des Kupfers in hohem Grade von einer richtigen Röstung ab. Nach Bredberg widmete man besonders in früherer Zeit diesem Process durchaus nicht die gehörige Sorgfalt, weder in der gehörigen Zerkleinerung

der Erze, noch in der gehörigen Leitung des Feuers, und es war keineswegs unerhört, dass man unter einer noch beinahe rohen Schicht der Oberfläche das Erz am Boden zu einer compacten Masse zusammengeschmolzen fand, die man mit Pulver sprengen musste. In Folge dieser schlechten Röstung und unvollständigen Wirkung der Luft konnte auch die Umwandlung der Zinkblende in Zinkoxyd nur unvollständig sein; in Folge davon setzten sich häufig beim Verschmelzen der gerösteten Erze Sublimate von Schwefelzink an und bildete sich regelmässig eine strengflüssige, an Schwefelzink reiche Verbindung, eine Art Stein, im Schwedischen „Skumnas“ genannt, von einem zuweilen über 10 und 12 Proc. steigenden Kupfergehalt, worin das Zink die Stelle des Eisens vertrat. Sie sonderte sich über dem eigentlichen Stein ab, wurde so gut es ging mit den Schlacken abgezogen, und 50 Jahre lang als nutzlos über die Halde gestürzt, wo sie sich in grossen Massen ansammelte.

Dank der Verbesserung des Röstprocesses in den letzten 20 Jahren verschwanden die Skumnas gänzlich, und man begann sogar umgekehrt die Vorräthe derselben wieder auf Kupfer zu verhütten. Zu dem Ende schied man die geringhaltigsten, etwa  $\frac{1}{3}$ , aus und unterwarf die reichhaltigeren, deren mittlerer Kupfergehalt 2,4 Proc. betrug, einer Röstung in Haufen und darauffolgendem Rohschmelzen. Als Mittel zur Beseitigung der Skumnas erwies sich lediglich die Einführung einer besseren Röstarbeit, keineswegs aber eine bloss Erhöhung der Schachtöfen wirksam. Bei besonders zinkblendereichen Erzen musste man zweimal, und zwar das zweitemal mit vermehrtem Kohlenzusatz rösten.

2) Rohschmelzen der gerösteten Erze. Als Zuschlag beim Rohschmelzen der gerösteten Erze im Rohschmelzofen dienen die Schlacken vom Rohkupferschmelzen (s. Seite 336) von hohem Eisenoxydulgehalt. Obwohl die Erze reich an Eisen (Schwefel- und Magnetkies) sind, so ist doch die Menge des Quarzes, die sie mit sich führen, oft so gross, dass man zu seiner Verschlackung auch noch Kalk zuschlagen muss. Früher (in Bredberg's Zeiten) vor der Einführung der Kokes, verschmolz man nur die reichsten Erze, und es war dann umgekehrt nothwendig Quarz zuzuschlagen. Im Allgemeinen regelt man die Zuschläge so, dass der Schwefelgehalt des Steins zwischen 20 und 30 Proc. und der Sauerstoff der Kiesel-erde in der Schlacke doppelt so viel, als in den Basen zusammen genommen beträgt. Die Schlacke, im Wesentlichen kieselsaures Eisenoxydul, entspricht erfahrungsmässig bei der Zusammensetzung  $3\text{FeO}, 2\text{SiO}_2$  demjenigen Grad von Dünnflüssigkeit, bei welchem sich Schlacke und Stein am besten trennen, und die Schlacke nicht allzu leicht im Vorherd erstarrt; sie greift ferner bei dieser Zusammensetzung das Ofenmaterial am wenigsten an, und leistet dabei der Bildung von Massen aus regulinischem Eisen keinen Vorschub, deren Auftreten leicht Störung und Unterbrechungen des Schmelzprocesses nach sich zieht. Unter dem Einfluss der im Ofen aufsteigenden kohlenoxydhaltigen Gase wird nämlich das Eisenoxyd der gerösteten Erze reducirt und es entstehen, besonders bei zu weit ge-

gangener Röstung, Ansammlungen von metallischem Eisen, oder vielmehr Legirungen desselben mit anderen Metallen, von oft beträchtlichem Umfang im Heerd, welche durch ihre Strengflüssigkeit dem Schmelzgang beschwerlich fallen. Ein Zuschlag von rohem Erz ist das geeignete Mittel, der Bildung dieser Massen entgegenzuwirken, welche bei den Hüttenleuten in Deutschland unter dem Namen „Eisensau“ <sup>1)</sup> bekannt sind.

Andere Arten von strengflüssigen Concretionen entstehen bei Uebermaass von Kieselerde; sie finden sich an einer etwas höheren Stelle des Ofens, oder in den Schlacken, und werden am besten durch vermehrten Zuschlag der eisenoxydulreichen Rohkupferschlacke beseitigt.

Erze und Zuschlag werden Gicht für Gicht mit der Wage abgewogen, dann gemischt und die Anzahl der verbrauchten Gichten an einem Brette mit Löchern durch Fortrücken eines kleinen Holzpflockes markirt. Man schmilzt mit einer „Nase“, d. h. einer Verlängerung der Düse nach der Mitte des Ofens zu, mittelst eines absichtlich erzeugten Ansatzes von erstarrter Schlacke. Durch Vermehrung oder Minderung der jeder Gicht beizugebenden Menge Brennstoff lässt sich auf die Temperatur über der Form einwirken, wodurch man die Nase vergrössern oder verkleinern und den Wind zwingen kann, mehr oder weniger in der Mitte des Ofens auszuströmen.

Im Herde sammeln sich zu unterst der Kupferstein, zu oberst die Schlacke. Der freiwillig abfliessende Theil der letzteren, etwa  $\frac{2}{3}$  des Ganzen, den man seitab in ein Sandbett rinnen lässt, bleibt als unhaltig (er führt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc. Kupfer) unberücksichtigt, während der im Vorherd erstarrende Theil von Zeit zu Zeit mit Zange und Krahren aufgehoben und wegen seines Gehalts von  $\frac{3}{4}$  bis  $1\frac{1}{4}$  Proc. Kupfer später beim Rohschmelzen wieder zugeschlagen wird. Nach 48 bis 72 Stunden ist der Herd mit Stein angefüllt, worauf man diesen im Betrage von 90 bis 130 Ctr. in flache Sandformen durch den Stich ablässt. Man giebt dem Steine die Form von dünnen Platten, weil sich diese nach dem Erkalten desto leichter in etwa faustgrosse Stücke zerschlagen lässt, wie dies zum Rösten erforderlich. Beim Abstich stellt man das Gebläse jedesmal ab und öffnet den Stich durch Eintreiben einer Eisenstange mit dem Hammer. Zum Verschliessen des Stichts nach dem Abstechen steckt man ein 6 bis 8 Fuss langes 2 bis 3 Zoll dickes Holz in die Oeffnung, und umschlägt es dicht mit Sand. Nach einer Stunde kann man die Stange dann wegnehmen, während das verkohlte Ende als Zapfen in der Oeffnung bleibt. Nach geschehenem Abstich und bevor das Gebläse wieder angelassen, benutzt man die Gelegenheit, Brust, Vorherd und die benachbarten Theile soviel als möglich von anhängenden Ofenansätzen zu reinigen, und wenn erforderlich, den Vorherd mit Glimmerschiefer und feuerfestem Thon auszubessern.

<sup>1)</sup> Eisensauen, vergl. S. 322, bilden sich auch leicht bei sehr arsenikhaltigen Erzen, da der auftretende metallische Arsenik u. a. auch reducirend auf das Eisen wirkt. Solche Eisensauen sind dann arsenhaltig.

Auch bei dem regelmässigen Gange der Arbeit treten nach einiger Zeit Umstände in den Weg, welche eine Unterbrechung nothwendig machen. Im unteren Theile des Ofens entwickeln sich Dämpfe von reducirtem Zink, die in den oberen Theilen wieder zu Oxyd verbrennen, und sich zu einer galmeiartigen Kruste anlegen, die man öfter — etwa alle Monat — bis auf die Tiefe von 5 bis 6 Fuss von der Gicht abwärts losbrechen und entfernen muss; ebenso setzen sich im Herd zinkblendartige Massen ab, die ihn allmählig verengen. Nach einer Schmelzzeit von 3 bis 4 Monaten ist auch der untere Theil des Schachtes so stark mitgenommen, dass es rathsam erscheint, den Ofen auszublasen und zur Ausbesserung zu schreiten. Diese besteht für die erste Zeit nur in einem Umbau des unteren Schachtes — des Gestelles und Herdes — da der obere Theil des Schachtes jedenfalls mehrere Jahre dauert.

Man rechnet, dass die Beschickung beim Rohschmelzen 17 bis 20 Proc. Stein mit 20 bis 22 Proc. Kupfer giebt (im Jahre 1859 ging dieser Kupfergehalt nicht über 18 Proc.), während die Schlacken nur etwa  $\frac{1}{4}$  Proc. enthalten. — In der letzten Zeit hat man den bis dahin allein üblichen Betrieb auf Holzkohle gegen Betrieb mit Kokes vertauscht, die man von England bezieht. Nach genauen dabei angestellten Beobachtungen bedurfte man für gleiche Leistung nur das halbe Gewicht der Holzkohle an Kokes, ein Erfolg, den man daraus erklären zu müssen glaubt, dass die Kokes für gleiches Volum eine ungleich intensivere Hitze gewähren, als Holzkohlen. Man bedurfte z. B. 1 Ctr. Holzkohle zum Schmelzen von 4 Ctr. Beschickung, während 1 Ctr. eines Gemisches von Holzkohle mit Koke auf 5 Ctr. Beschickung reicht.

3) Das Steinrösten. Der Stein, wie er vom Rohschmelzen fällt, bedarf vor der weiteren Bearbeitung einer gründlichen Röstung, welche im Allgemeinen in derselben Art und mit denselben Hilfsmitteln wie die Erzröstung geschieht. Die Röststadel sind kleiner (Seite 331) und zu je zwölf auf beiden Seiten der durchlaufenden Mauer in einem besondern Gebäude aufgestellt. Die Hauptmauer ist 3 Fuss, die Abtheilungsmauer  $2\frac{1}{2}$  Fuss stark; der innere Raum jedes Stadels hat 11 Fuss Tiefe und 4 bis 5 Fuss Breite bei 5 Fuss Höhe. Der Boden ist mit einer 6 Zoll starken Schicht von einem Gemisch von Erzschiele und Thon ausgeschlagen.

Bei der Beschickung bedeckt man diesen Boden zuerst mit einer 8 Zoll hohen Lage Holz und stürzt darüber die Post von zerschlagenem Stein. Jede Post von 100 Ctr. Schwedisch muss 5 selbst 6mal in solchen Stadeln durchgeröstet werden — sie erhält 5 bis 6 Feuer wie man sagt — ehe sie zur folgenden Verschmelzung gehörig vorbereitet ist. Die sechs aufeinander folgenden Feuer werden in ebenso viel aufeinander folgenden Abtheilungen des Röststadels vorgenommen, so zwar dass der zu röstende Stein nach dem ersten Feuer in die zweite Abtheilung zur Vornahme des zweiten Feuers, und nach dem zweiten Feuer in die dritte Abtheilung zur Vornahme des dritten Feuers u. s. f. gestürzt wird. Die verschiedenen Feuer unterscheiden sich nur in Bezug auf die Menge der zuzuset-

zenden Holzkohle: Beim ersten Feuer braucht man nur Holz und gar keine Holzkohle, beim zweiten Feuer wirft man  $1\frac{1}{2}$  Maass Kohle über das Holz vor dem Aufgeben des Erzes; beim dritten Feuer setzt man 5 Maass Holzkohle zu, halb auf das Holz, halb als gesonderte Schicht im Erz; beim vierten Feuer ebenso 8 und beim fünften 10 Maass; beim sechsten Feuer endlich 12 Maass, aber in drei verschiedenen Schichten, wovon eine über dem Holze, zwei im Erzhaufen. Im Ganzen nehmen die aufeinander folgenden Röstungen 7 bis 8 Wochen Zeit in Anspruch. Es versteht sich, dass bei Gelegenheit des Umstürzens der Röstpost, soweit erforderlich, mit Zerkleinern der Roh-Steinbrocken nachgeholfen werden muss. Da der Stein immer noch Schwefelzink enthält, so beschlagen sich die einzelnen Stücke, wie bei der Erzröstung, mit Zinkoxyd. Auch eine andere, bei dem Erzrösten noch nicht erwähnte Erscheinung wiederholt sich, die merkwürdige Erscheinung nämlich, dass sich in den einzelnen Stücken der Kupfergehalt im Innern concentrirt, indem sich eine Art Kern bildet, der in Kupfergehalt und äusserem Ansehen dem Buntkupfererz am nächsten kommt (s. unten „Kernrösten“).

4) Rohkupferschmelzen. Der gargeröstete Stein kommt zum Rohkupferschmelzen in den Roh(Schwarz-)kupferschmelzofen, Fig. 108 und 109, und zwar mit verschiedenen Zuschlägen. Die üblichen Zuschläge sind: verschiedene kupferhaltige Ofenbrüche, gerösteter Stein aus dem in Rede stehenden Rohkupferprocess, Kupfergarschlacke, Rohschlacke, und wenn erforderlich auch Quarz. Das Verhältniss dieser Zuschläge wechselt und hängt wesentlich von der Beschaffenheit der Erze und des Rostes ab. Man nimmt beispielsweise auf 200 Pfund gerösteten Stein 40 Pfund gerösteten Rohkupferstein, 20 Pfund Schlacke vom Rohschmelzen, 20 Pfund Abfälle und Ofenbrüche und 10 bis 20 Pfund Quarz.

Beim Schmelzen bläst man mit einer Nase von 4 bis 6 Zoll und dämmt die Brust, bis auf eine kleine Oeffnung zum Austritt der Flamme, mit Sand zu. Es sammeln sich dreierlei Schmelzproducte allmähig im Herd an: zu oberst die Schlacke, in der Mitte der Stein, zu unterst das Rohkupfer. Sind diese Schmelzproducte so hoch gestiegen, dass sie das Flammenloch erreichen, so schreitet man zum ersten Schlackenablassen, indem man den aus Sand geschlagenen Damm der Ofenbrust mit der Schaufel auf 6 bis 8 Zoll einschneidet. Ist die Schlacke in die Sandformen abgeflossen, so dämmt man die Brust von Neuem zu und fährt fort zu schmelzen. Man sticht auf diese Weise nach Bedürfniss die Schlacken mehrmals hinter einander ab; während dessen sammeln sich aber die anderen Producte — ein Stein, der sogenannte Dünstein, und das Rohkupfer — ebenfalls ununterbrochen an, bis man zu einem Punkt kommt, wo auch sie abgelassen werden müssen. Zu dem Ende lässt man noch bei dem letzten Schlackenabstich, wenn die Schlacke abgelaufen, gleich den Dünstein, aber in gesonderte Vertiefungen, so rein wie möglich von der Oberfläche des Rohkupfers ablaufen, und lässt das letztere durch den geöffneten Stich des Ofens in gusseiserne Formen

rinnen. Nach dem Rohkupfer kommt zuletzt ein Rest von etwas Schlacken und Dünnstein, die man wieder in die Sandformen leitet. Ist der Ofen entleert, so stellt man das Gebläse noch eine Zeitlang ab, um den Herd zu reinigen und in Ordnung zu bringen.

Die Schlacke, die man, sobald sie erstarrt ist, von dem Dünnstein abhebt, ist reich an Eisenoxyd und daher sehr geneigt, die Ofenwände anzugreifen. Wegen dieses Eisen- und einigen Kupfergehalts pflegt man sie, wie S. 332 angegeben, als Zuschlag beim Rohschmelzen zu benutzen, theils um das darin enthaltene Kupfer zu Gut zu machen, theils um den grossen Gehalt an Eisenoxydul zur Verschlackung des im Erze vorhandenen Quarzes zu benutzen. — Der Dünnstein enthält von 55 bis 72 Proc. Kupfer und sieht bei geringerem Kupfergehalt stahlgrau, bei höherem mehr violett aus. Dieser Stein spielt eine sehr wichtige Rolle beim Schmelzen, insofern er einerseits der Schlacke Kupfer entzieht, andererseits das Rohkupfer vor Oxydation und Eingehen in die Schlacke schützt, und so einen Verlust hindert. Man zerschlägt den gewonnenen Dünnstein und röstet ihn entweder für sich (wie Bredberg vorschlägt) oder indem man ihn mit dem dritten Feuer beim Rösten des Rohsteins zugiebt. In jedem Falle wird er schliesslich bei dem in Rede stehenden Process des Rohkupferschmelzens zugesetzt.

Das Rohkupfer beträgt der Menge nach etwa 20 bis 30 Procent der Beschickung, ist aber in neuerer Zeit selbst hinter dem Ertrage von 20 Procent zurückgeblieben. Es wird seines dunkelfarbigten Ansehens wegen Schwarzkupfer genannt.

Im Herd findet sich neben obigen Producten gewöhnlich noch eine Ofensau von röthlicher Farbe, die aus metallischem Eisen mit viel Kupfer besteht, und in eigenen Herden vor einem Gebläse zur Vorarbeit kommt, wobei Kupfer aussaigert, während sich das Eisen oxydirt.

5) Das Garmachen. Man füllt die Herdgrube mit Holzkohlen voll, setzt dann die Schwarzkupferstücke zu beiden Seiten so auf, dass sie mit den Enden über den Rand in den Herd ragen und überbaut diese mit drei anderen quer über den Herd nicht zu nahe beim Gebläse gelegten Stücken. Diese Beschickung macht zusammen 13 bis 15 Centner, wozu man noch verschiedene Kupferabgänge fügt. Zuletzt füllt man den Zwischenraum zwischen Düse und Kupferstücken mit Kohlen aus und bedeckt das Ganze damit, worauf man das Gebläse in Gang setzt und das Metall allmählig im Herd niederschmilzt. Beim Niederschmelzen kommt es hauptsächlich darauf an, dass man das Metall heiss genug in den Herd bringt, weil es einmal in diesem angelangt nur noch von der Oberfläche Wärme empfängt und zu leicht erkalten würde. Das flüssige Metall im Herd ist vermöge des starken Stechens der Form einer fortwährenden Oxydation ausgesetzt, welche sich an einer Bewegung der Oberfläche zu erkennen giebt. Es entsteht eine Schlacke, die anfangs eine braunschwarze, bei Gegenwart von Kobalt bläuliche Färbung besitzt und nach einiger Zeit, wo sich mehr und mehr Kupferoxydul bildet, in

rothe übergeht; dabei nimmt die Flamme eine reine tiefe grüne Farbe an. Die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers ist stets mit Kohlen bedeckt zu halten. Die Schlacke, deren Bildung man hier und da zum Einwerfen von zerkleinertem Quarz befördert, ist reich an Eisenoxydul, aber bei Abwesenheit des Bleies im Rohkupfer sehr zäh, so dass sie nicht von selbst abfließt, sondern im Lauf der Operation zwei- bis dreimal abgehoben werden muss. Zu dem Ende stellt man zuvor das Gebläse ab, räumt die Kohlen vom Heerd und hebt die mit Wasser besprengten und so steif gewordene Schlacke in Stücken ab. Wie auf den meisten Kupferwerken des Continents ist auch in Schweden die Garprobe die mit dem Gareisen. Das Gareisen ist ein mit einem Griff versehener 3 Zoll langer  $\frac{3}{4}$  Zoll starker Stab von blankem Eisen. Taucht man diesen in das geschmolzene Kupfer, so überzieht er sich mit einer Kupferhülle, dem „Garspan“, den man abschlägt und auf seine Beschaffenheit untersucht, um daraus auf die Gare zu schliessen. Hat sich das Kupfer dick angesetzt, ist seine innere Fläche gelbroth und seine äussere Fläche glatt, so ist das Kupfer noch nicht gar, sondern „zu jung“; es muss mit dem Garmachen fortgefahren werden. Hat sich das Kupfer dünn angesetzt, erscheint es an der äusseren Oberfläche gerunzelt und braunroth, an der inneren rein kupferroth und glänzend, und lässt es sich dabei mehrmal ohne zu brechen hin und herbiegen, so kann man es als gar oder nahezu gar betrachten. Wenn der Kupferüberzug noch dünner wird und das Eisen nicht mehr zusammenhängend, sondern netzartig durchbrochen überzieht, oder an anderen Stellen kleine spitzige bartartige Auswüchse zeigt, so ist höchste Gare vorhanden und unverzüglich das Gebläse abzustellen, worauf man das Gar kupfer rasch mit Löffeln in die bereitstehenden Formen schöpft. Denn mit dem Ueberschreiten jenes Punkts werden die Proben äusserlich matt, nehmen wieder eine rothbraune oder braunrothe Farbe an und verhalten sich brüchig beim Biegen, das Kupfer ist „übergar“. Zu junges Kupfer zeigt, wenn man die Schlacke abzieht, eine völlig ruhige Oberfläche; das übergare kocht und wallt auf. In Folge von der verhältnissmässig grösseren Reinheit des Kupfers zu Atvidaberg nimmt das Garmachen dort viel weniger Zeit in Anspruch als anderwärts, wo es Blei und möglicher Weise noch andere Metalle enthält; denn wenn in diesem Falle auch die Probe noch die Kennzeichen des zu jungen Kupfers bietet, so kann demungeachtet das ausgegossene Kupfer rein und sogar etwas übergar sein. Vergleichende Analysen von Schwarz- und Garkupfer von Atvidaberg sind in der Bergschule zu Fahlun ausgeführt worden. Man fand:

## Kupfer.

	Schwarzkupfer	Garkupfer
Kupfer . . . . .	94,39 . .	99,460
Eisen . . . . .	2,04 . .	0,011
Zink . . . . .	1,55 . .	—
Kobalt und Nickel .	0,63 . .	0,110
Zinn . . . . .	0,07 . .	schwache Spur
Blei . . . . .	0,19 . .	„ „
Silber . . . . .	0,11 . .	0,065
Gold . . . . .	nicht bestimmt	0,0015
Schwefel . . . . .	0,80 . .	0,017
Arsenik . . . . .	Spur . .	—
	<hr/> 99,78	<hr/> 99,6645

Das Fehlende ist zum Theil Sauerstoff, der nicht bestimmt worden. Wie man sieht, wird der Kobalt grösstentheils beim Garmachen abgeschieden und in die Schlacke getrieben.

Zu Atvidaberg ist das Schwarzkupfer verhältnissmässig sehr rein, so dass man es gleich in einer Operation und in demselben Herd nicht bloss gar, sondern auch hammergar macht. Sonst geht auf dem Continent, wo man mit viel unreinerem Schwarzkupfer zu thun hat, das Garmachen im Herd in der Regel in zwei getrennten Operationen vor sich, von denen die eine das Garmachen im engeren Sinn, die andere das Hammergarmachen bezweckt. Die Herde sind dann meist viel kleiner als in Schweden, und für beide Operationen gleich, nur dass man beim Garmachen die Form stark, beim Hammergarmachen gar nicht in dem Herde stechen lässt.

Das Verfahren beim Garmachen nach dieser Art ist sonst in den wesentlichen Stücken dasselbe, wie in Schweden. Ist das Kupfer hinreichend bleihaltig, so ist die Schlacke mehr dünnflüssig und wird durch einen Einschnitt im Heerd abgelassen. Sobald die gezogenen Proben die Gare anzeigen, räumt man rasch die Kohlen vom Herd, zieht die Schlacke mit einem Spahn von der Oberfläche des Metalls, lässt das Metall etwas verkühlen und schreitet zum „Scheibenreissen“. Das Garkupfer wird nämlich nicht in Barren oder Zaine ausgegossen, sondern im Herd selbst in dünne Scheiben verwandelt; wenn es dazu die richtige Temperatur angenommen hat, so spritzt man etwas Wasser auf; es bildet sich durch Erstarren der Oberfläche eine dünne Kruste, die man sofort abhebt. So fährt man fort mit Aufspritzen und Abheben bis das ganze im Herd vorhandene Kupfer zu Scheiben gemacht ist. Diese Scheiben „Rosetten“ oder „Rosettenkupfer“ genannt, sind an der oberen Fläche glatt, an der unteren rauh und warzig; der Rand derselben bildet einen nach abwärts gerichteten Wulst. Die ersten Scheiben sind mit den auf der Oberfläche noch schwimmenden Resten von Ausscheidungen verunreinigt, und werden daher zurückgestellt und zum nächsten Garmachen wieder mit eingeschmolzen. Die übrigen sind zur Hammergare brauchbar.

Sehr häufig ist das Hammergarmachen nicht Sache des Hüttenbetriebs,



sondern der Anfang der weitem Verarbeitung des Kupfers, und die Scheiben sind diejenige Form, in welcher das Garkupfer in den Handel gebracht wird. Es war natürlich, dass die Käufer sehr auf Reinheit des Garkupfers sahen und die Kennzeichen derselben aufsuchten. Als solche gelten herkömmlicher Weise möglichste Dünne der Scheiben, etwa  $\frac{1}{2}$  Linie bei einem halbzollstarken Rande, und die reine volle Kupferfarbe. In der Art, wie man aus diesen Kennzeichen rückwärts schliesst, liegt aber ein Missverständniss, welches sehr nachtheilig auf den Process des Garmachens selbst zurückwirkt. Man bedenkt dabei nämlich nicht, dass ein von fremden Metallen reines Kupfer, wenn es etwas übergar ist, stärkere Scheiben giebt als ein unreineres, besonders bleihaltiges Kupfer. Jenes wird zum Hammergarmachen demungeachtet weit tauglicher sein als dieses. Während es daher in der Natur der Sache liegt, das Kupfer beim Garprocess in den Zustand der Uebergare zu treiben, weil nur dann eine gehörig vollständige Abscheidung der fremden Metalle zu erwarten ist, arbeitet man bei der Gare lediglich auf jene äussere Kennzeichen und Dünne der Scheiben hin, welche die vorausgesetzte Gewähr nicht bieten. Was man als Güte des Garkupfers ansieht, ist nur ein scheinbarer Vortheil, und kommt beim Hammergarmachen als Fehler zum Vorschein.

Die Form von Rosetten ist für das Hammergarmachen insofern vortheilhaft, als das Kupfer nicht so schwer auf die Kohlen drückt, und leichter und gleichmässiger niederschmilzt. Man lässt den Wind nur schwach spielen und die Düse nur wenig stechen. In Folge der dadurch schwachen Oxydation nimmt das Kupfer beim Niedergehen Kohlenstoff auf und erreicht den Herd in dem Zustande des zu jungen Kupfers. Aus diesem Zustande muss es durch die Wirkung des Gebläses, also durch Oxydation, in den der Hammergare zurückgeführt werden. Da jedoch diese ein blosser Durchgangspunkt von zu jungem Kupfer zum übergaren ist, so muss man die Wirkung des Gebläses Schritt für Schritt mit der Probe verfolgen, um die Hammergare mit dem Eintritt sogleich festzuhalten, indem man das Gebläse abstellt und das Kupfer mit Giesskellen in die Formen zu sogenannten „Hartstücken“ giesst. Bei diesem Ueberschöpfen muss man das Kupfer zuvor auf einen bestimmten Temperaturgrad abkühlen, und rasch in der Form erstarren lassen, wenn es darin nicht steigen soll. Diese Temperatur liegt aber zwischen sehr engen Grenzen und ist so schwierig zu treffen, dass man sich nur bei Kupfer zu feinen Dräthen und ähnlichen Arbeiten daran hält. Für Kupfer zu gewöhnlichen Zwecken zieht man es vor,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  Proc. Blei gleich nach dem Einschmelzen zuzusetzen und dann gar zu machen, wodurch dann das Steigen unmöglich wird. In Atvidaberg ist übrigens gar kein Blei im Gebrauch. Für unreines Kupfer ist es weit zweckmässiger, das Garmachen im Flammofen vorzunehmen, obwohl dabei mehr Kupfer in die Schlacke geht, als bei den Heerden. Die Flammöfen zum Garmachen sind auch in Deutschland vielfach in Gebrauch, wo sie „Spleissöfen“ heissen. Sie sind von derselben Einrichtung wie die englischen, mit zwei mit der Sohle des Ofens in Verbindung stehenden

Vorheerden versehen, aber meist ohne Kamin, so dass der Zug einfach durch die Arbeitsöffnung geht. Nach Mittheilungen von Grill vom Jahre 1861 hat man auch zu Atvidaberg Flammgaröfen ähnlich denen in Wales nach Angabe von Dr. C. Th. Böttger eingeführt und sehr bewährt gefunden.

Während des Abkühlens des geschmolzenen Kupfers tritt eine merkwürdige Erscheinung, der sogenannte „Kupferregen“ ein, der ebenfalls ein Kennzeichen der nahen Gare ist. Man sieht mit einemmal unter Bewegung des Kupfers einen Regen oder auch einen rothen Nebel (Sprühkupfer, Streukupfer) aufsteigen, der bei näherer Beobachtung aus einer unendlichen Menge sehr kleiner Kupfetröpfchen oder Kügelchen besteht, die fortfahren sich aus der Masse des Kupfers zu erheben, bis dies völlig erstarrt ist. Die einzelnen Körnchen sind von ungleicher Grösse, meist viel kleiner als ein Stecknadelkopf, und bestehen aus einem Korn von metallischem Kupfer, äusserlich mit Kupferoxydul überzogen. Sie steigen bis zu 4 Fuss, in der Regel weit weniger hoch, die gröberen Körner am höchsten. Oft deckt man den Heerd mit Blech zu, um zu verhindern, dass das Spritzkupfer weggeschleudert wird und verloren geht. Nach Karsten soll das Kupfer bei mehr als etwa  $1\frac{1}{4}$  Proc. Kupferoxydul gar nicht Spratzen, bei 0,7 bis 0,8 Proc. nur rothe Nebel bilden und der eigentliche Kupferregen nur eintreten bei verschwindendem Kupferoxydulgehalt.

Bei unreinem Kupfer tritt das Spratzen gar nicht ein, auch wenn es noch frei ist von Oxydul; umgekehrt ist sein Auftreten der Beweis von Reinheit, und wenn es in höherem Grade auftritt, geradezu von Hammergare. Ein solches Kupfer kann daher unmittelbar abgekühlt und zu Hartstücken vergossen werden. Nach Böttger<sup>1)</sup> ist das Sprühen und Steigen des Kupfers durch Entwicklung von schwefliger Säure verursacht, welche in dem oxydulhaltigen übergaren Kupfer zu einem gewissen Theil gelöst bleibe und bei sinkender Temperatur erst frei werde.

Im Jahre 1851 verbrauchte man in Atvidaberg im Mittel 240 Cubikfuss Tannenholz, 7 Tonnen Holzkohle und 3,8 Tonnen Kokes, um 1 Tonne Kupfer zu machen. Der einzige Verlust bei der Kupferverhüttung ist (abgesehen von dem, was etwa verflüchtigt wird) durch die Schlacke. Nach Malmquist's Schätzung betragen die Schlacken etwa die Hälfte vom Gewicht der Rohmaterialien und enthalten  $\frac{1}{2}$  Proc. Kupfer im Mittel, also  $\frac{1}{4}$  Proc. des Rohmaterials. Sonstige Nachweise über Kupferverhüttung finden sich in nachstehender Tabelle genau nach den Betriebsergebnissen zu Atvidaberg zusammengestellt:

#### Beim Erzrösten.

Anzahl der errichteten Haufen beim 1. Rösten . . . . .	85
Verbrauch an Holz Klaft. „ 2. „ (zu 32 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Cbf. schwed.) . . . . .	59
„ „ Holzkohle, (schwed. Centner) . . . . .	480 $\frac{1}{2}$
	31369

<sup>1)</sup> Bergwerksfreund Bd. XIV, S. 701.

## Bei der Roharbeit.

Materialverbrauch.		Centner, schwedische	
Brennstoff:			
Kokes . . . . .	79189,6		
Holzkohle . . . . .	32228,9		
			111418,5
Erze:			
Kiesige Erze . . . . .	149273,0		
Quarzige Erze . . . . .	176496,0		
Reiche Erze . . . . .	44028,0		
			369797,0
Zuschläge:			
Unhaltige Schlacken . . . . .	119951,0		
Schwarzkupferschlacke . . . . .	75384,0	195335,0	565132,0
			676550,5
Erzeugung an Stein im Ganzen . . . . .			119092,0
durchschnittlich in 24 Stunden Ctr. Schwed. . . . .			69,0
in Procenten der Erze und Zuschläge . . . . .			21,07
„ „ „ allein . . . . .			32,20
Brennstoffverbrauch auf 1 Centner Stein:			
Kokes, Ctr. . . . .			0,665
Holzkohle „ . . . . .			0,270
Brennstoffverbrauch auf 1 Ctr. Schmelzmaterial:			
Kokes, Ctr. . . . .			0,140
Holzkohle „ . . . . .			0,066
Dauer der Schmelzzeit, Tag und Nacht in den verschiedenen Ofen zusammen, in Tagen zu 24 <sup>h</sup> . . . . .			1725

## Beim Steinrösten.

Anzahl der Rösthäufen, zu 100 Ctr. schwedisch jeder Brenn- stoffverbrauch:	1204
Holz, in Klaftern zu 400 Cbf. schwedisch . . . . .	455
Holzkohle, schwedische Centner . . . . .	32256

## Bei der Schwarzkupferarbeit.

Materialverbrauch.		Centner, schwed.	
Brennstoff:			
Holzkohle . . . . .			50935,5
Metallhaltige Producte:			
Gerösteter Rohstein . . . . .	120400		
Sonstige kupferreiche Abfälle . . . . .	14613		
Zuschlag:			
Schlacke vom Erzschnmelzen . . . . .	14667		149680
Erzeugung:			
Schwarzkupfer im Ganzen . . . . .			26885,20
„ „ im Mittel in 24 St. . . . .			34,
Proc. des Steins mit Zuschlag			19,
Verbrauch an Holzkohle auf 1 Ctr.			
Schwarzkupfer, Ctr. . . . .			1,
Verbrauch an Holzkohle, um 1 Ctr. Rohmaterial zu schmelzen, Ctr. . . . .			0,32

## Beim Garmachen.

Materialverbrauch, Holzkohle . . . . .	11088
Schwarzkupfer, verarbeitet . . . . .	26885,2
Erzeugtes Garkupfer . . . . .	22984,3
Auf 1 Ctr. Schwarzkupfer verbrauchte Holzk.	0,48
Durchschnittlicher Ertrag an Garkupfer in Procenten:	
vom Schwarzkupfer . . . . .	85,50
„ Rohstein . . . . .	19,09
„ Erz . . . . .	5,82
„ Erz und Schlacke wie in der Beschickung . . . . .	4,64

## Beschickung beim Rohschmelzen.

Kokes schwed. Ctr. . . . .	0,30
(oder Holzkohle „ . . . . .	0,60)
Kiesige Erze . . . . .	0,60
Quarzige Erze . . . . .	0,60
Reiche Erze . . . . .	0,20
Unhaltige Schlacke . . . . .	0,40
Schwarzkupferschlacken „ . . . . .	0,20 bis 0,40

## Beschickung beim Schwarzkupferschmelzen.

Koke schwed. Ctr. . . . .	0,60
Gerösteter Rohstein „ . . . . .	2,00
Sonstige Abfälle „ . . . . .	0,20 bis 0,40
Rohschlacke . . . . .	0,20 bis 0,40
Quarz . . . . .	0,0 bis 0,5 u. 0,10

Die Producte des Kupferhüttenprocesses zu Røraas in Norwegen sind vom Professor Eggerts<sup>1)</sup> in der Bergschule von Fahlun untersucht worden. Nachstehende Analysen sind dieser Untersuchung entnommen:

	Rohstein	
Kupfer . . . . .	22,03	20,11
Eisen . . . . .	52,14	52,40
Schwefel . . . . .	25,15	24,72
Unlöslicher Rückstand . . . . .	3,00	3,20
	102,32	100,43
Erblasen bei	heissem	kalttem
	Wind	
	Schlacke vom Rohschmelzen.	
	Wind.	
	heiss	kalt
Kieselerde . . . . .	28,48	23,18
Thonerde . . . . .	9,58	9,46
Eisenoxyd . . . . .	50,99	51,17
Kalk . . . . .	1,18	1,41
Bittererde . . . . .	11,55	11,35
Kupfer . . . . .	0,38	0,60
	102,16	102,17
	Schlacke vom Schwarzkupferschmelzen.	
	Wind.	
	heiss	kalt
Kieselerde . . . . .	30,85	23,95
Thonerde . . . . .	4,00	4,98
Eisenoxyd . . . . .	66,25*	70,74*
Kalk . . . . .	0,47	0,42
Bittererde . . . . .	—	—
Kupfer . . . . .	0,63	1,06
	102,20	101,15

<sup>\*)</sup> Das Eisen mitsammt der Magnesia bestimmt. Die Ueberschüsse über 100 rühren davon her, dass man mit Brunnenwasser statt destillirtem gearbeitet.

<sup>1)</sup> Jern Kontorets, Annaler for 1849 S. 275. — Vergl. auch Duchanoy, Annal. des Mines [5] T. V, p. 181.

## 3. Verhüttung der Kupfererze in Fahlun.

Das Verfahren der dortigen Hütten ist im Ganzen dem zu Atvidaberg sehr ähnlich und dürfte daher eine kurze Uebersicht der einzelnen Processe genügen.

Bei der Gewinnung der Kupfererze aus den Gruben zu Fahlun scheidet man die vorwiegend von Schwefelkies begleiteten „kiesigen“ von den vorwiegend von Quarz begleiteten „quarzigen“ Erzen; denn nur bei einem gewissen Verhältniss beider kann die Kupferarbeit vortheilhaft betrieben werden, weil alsdann dem Eisengehalt der einen Gattung die zur Verschlackung erforderliche Kieselerde in der andern geboten ist. Mit den Erzen von sehr schwankendem, im Mittel nicht über etwa 3 Proc. hinausgehendem Kupfergehalt brechen Bleiglanz, Zinkblende, Kalkspath und verschiedene Silicate als gewöhnliche Gangart. Die Verhüttung besteht in den Processen der Röstung, Roharbeit, Schwarzkupferarbeit und dem Garmachen.

Die (in Haufen, Gruben) gerösteten Erze kommen im Verhältniss von etwa  $\frac{2}{3}$  kiesigen und  $\frac{1}{3}$  quarzigen zum Rohschmelzen in Schachtöfen mit einem Zuschlag von Schwarzkupferschlacken. Die Oefen sind Sumpfföfen mit offener Brust, mit Vortiegel und mehreren Formen (meist drei) versehen. Man erhält vom Centner Beschickung 14 bis 18 Proc. Rohstein und etwa 4mal so viel Schlacken. Die richtige Beschaffenheit der Schlacke ist von grossem Einfluss auf den Gang der Arbeit; sie erfordert stete Aufmerksamkeit des Schmelzers, stetes Ab- und Zuthun, bald Vermehrung der kiesigen Erze, wenn die Schlacken zu streng, bald der quarzigen, wenn sie zu leicht gehen. Was die Zusammensetzung der Producte der Roharbeit anlangt, so fanden im Rohstein:

	Bergsten.		Winkler.	Johnson.
	1.	2.	3.	4.
Schwefel . . . . .	26,35	26,07	26,70	24,62
Kupfer . . . . .	8,32	8,85	9,81	12,00
Eisen . . . . .	62,26	60,29	58,14	55,85
Zink . . . . .	1,23	1,09	1,44	2,92
Blei . . . . .	—	Spur	0,58	3,96
Kieselerde . . . . .	0,07	1,78	1,95	0,20
Talkerde . . . . .	0,44	0,61	—	—
	98,67	98,69	98,62	99,55

Wenn man den dem Kupfer (als Halbschwefelkupfer) dem Blei und Zink (als einfache Schwefelmetalle) entsprechenden Schwefel abzieht, so

bleibt ein Rest, welcher zum vorhandenen Eisen in allen vier Analysen nahe im Verhältniss von  $2S : 3Fe$  (wohl als  $FeS + Fe_2S$ ) steht.

Die Rohschlacken sind schwarz, strahlig oder blättrig in der Form des Augit krystallisirt. Sie sind nach der Analyse von:

	Bredberg.	Starböck.	Olsen.
	1.	2.	3.
Kieselerde . . . . .	44,72	45,35	45,53
Thonerde . . . . .	4,39	3,58	4,22
Eisenoxydul . . . . .	44,88	43,58	45,61
Talkerde . . . . .	1,20	7,23	3,50
Kalk . . . . .	3,50	—	—
	98,69	99,74	98,86

#### Bisilicat.

Der Rohstein, durch eine Röstung von vier Feuern vorbereitet, kommt mit Zuschlag von quarzigem Erz, Quarz oder ungeröstetem Stein, je nach Umständen und Bedürfniss, in ähnliche aber engere zugestellte Schachtöfen, wie bei der Roharbeit zum Schwarzkupferschmelzen. Es fallen Schwarzkupfer von 70 bis 90 Proc. Kupfer, Schwarzkupferschlacken und Dünnstein. Die beiden letzteren ergaben:

#### Die Schwarzkupferschlacken nach Winkler.

Kieselerde . . . . .	32,79
Eisenoxydul . . . . .	66,12
Bittererde . . . . .	1,58
Kupfer . . . . .	Spur
	<hr/> 100,49

#### Der Dünnstein nach Johnsen

Schwefel . . . . .	24,50
Kupfer . . . . .	57,78
Eisen . . . . .	17,23
Zink . . . . .	0,74
	<hr/> 100,25

Die braunschwarze, höchst krystallinische Schlacke ist danach ein Singulosilicat. Das Verhältniss des Eisens zum Schwefel im Dünnstein entspricht dem Einfachschwefeleisen  $FeS$ .

#### 4. Verhüttung der Kupferschiefer im Mansfeldischen.

**Vorkommen der Schiefer und Bestand.** Die Mansfelder Kupferschiefer gehören einer Formation zwischen dem Zechstein, und dem Rothliegenden an (einem Glied des Perm'schen Systems, welches dem englischen Mergelschiefer zu entsprechen scheint). Das Schieferflötz selbst ist meist nur gegen  $1\frac{1}{2}$ , selten 2 bis 3 Fuss mächtig, und nur in einer Schicht von einigen (3 bis 4, höchstens 6) Zollen erzführend. Man hat beobachtet, dass die Schiefer stets am hochhal-

tigsten und schmelzwürdigsten sind, wo das Flötz am wenigsten Mächtigkeit besitzt. Thonerde, Kieselerde und Kalkstein sind die Grundbestandtheile, wozu noch Eisenoxyd, eine schwarze bituminöse Substanz und Wasser kommen. Das Kupfer ist hauptsächlich im Kupferschiefer als Kupferglanz und Buntkupfererz vorhanden, aber auch Kupferkies und ockrige Kupfererze kommen darin vor. Die Schiefer führen neben dem Kupfer stets Silber, und zwar meist in einer die Abscheidung lohnenden Menge. Sonst kommen noch vor als ständige oder zufällige Begleiter: Schwefelkies, Zinkblende, seltner Bleiglanz, Kupfernickel, Eisenocker, Nickel- und Kobaltverbindungen, Schwefelmolybdän und sehr selten Schwefelantimon, Wismuth, Arsenik und endlich, nach Kersten, Vanadium. Natürlich kommen diese Metallverbindungen und Mineralien nie gleichzeitig und nicht in allen Schiefen vor; die ersteren sind nur selten in Nestern, Drusen oder in Adern ausgeschieden, sie sind vielmehr meist in kleinen Partikeln eingesprengt und so fein zertheilt in der Schiefermasse, dass sie das Auge nicht mehr unterscheiden kann. Die Kupferschiefer sind reich an Abdrücken von Fischen und Pflanzen, weniger an solchen von Mollusken. Der Schiefer ist stark von der organischen Substanz dieser Geschöpfe durchdrungen, wie man sagt „bituminös“, welcher Ausdruck jedoch in einem ähnlichen Sinn zu nehmen ist, wie bei den fossilen Kohlen.

Als Kupfererz wird ein Theil des Schieferflötzes selbst, dann die das Hangende bildenden kalkigen Schichten (die Noberge und das Dach), endlich Theile des Liegenden, eines Sandsteins (des Weissliegenden), ausgebeutet.

Das Weissliegende ist nur in der oberen Lage auf die Tiefe von 2 bis 3 Zoll kupferhaltig. Diese Schicht, „Sanderz“ genannt, enthält Kupferglaserz, Buntkupfererz, Kupferkies, Malachit und Lasur in kleinen rundlichen Absonderungen, seltener gediegen Kupfer, ferner die Metallverbindungen der Schiefer. Die Quarzkörner des Sandsteins, also auch Sanderzes, sind durch ein kalkiges oder thoniges Bindemittel verkittet. Der Kupfergehalt des Sanderzes nimmt nach der Tiefe sehr rasch ab; er beträgt z. B. in der obersten halbzollstarken Lage 12 Pfund Kupfer im Centner, 2 bis 3 Zoll tiefer nur 2 Pfund. Ein Gehalt des Sanderzes von 4 Pfund macht es zum unmittelbaren Verschmelzen tauglich, ärmere Erze mit etwa  $2\frac{1}{2}$  Pfd. Kupfer bedürfen einer Aufbereitung durch Pochwerk und Stossheerd. Der durchschnittliche Gehalt der Sanderze, so wie sie zur Verhüttung kommen, ist 6 Pfund Kupfer im Centner.

Der über dem Sandstein folgende eigentliche Schiefer wird von den Bergleuten in drei Gliedern unterschieden und zwar von unten nach oben, den „Letten“, die „Kammshale“ und den „Schieferkopf“. Der Kupfergehalt dieser Schiefer ist in den verschiedenen Revieren sehr wechselnd, von weniger als 2 bis nahe 4 Proc.; die im Reviere Eisleben sind mit  $2\frac{1}{2}$  Pfund Kupfer im Centner (zu 110 Pfund) noch schmelzwürdig, enthalten aber im Durchschnitt gegen 3, selten bis 4 und 5 Pfd. Kupfer, welches 18 bis 20 Loth Silber im Centner enthält. Im Gerb- und

Hettstädter Reviere beträgt der Kupfergehalt  $2\frac{1}{4}$  bis 5 Pfd. im Centner, und der Silbergehalt 16 bis 19 Loth.

Im Revier Sangershausen liegt auf dem eigentlichen Schiefer eine Schicht, die sogenannten „Noberge“, welche, nach Heine, aus einem fast kieselerde- und thonfreien Kalkstein bestehen. Nach dem Versuche des Verfassers aber löst Salzsäure nur 46,58 Proc. auf, viel Kalk mit sehr wenig Kupfer, meist von Glas- und Fahlerz herrührend.

Das Hangende der Noberge, das sogenannte „Dach“ enthält Körner von Kupferglanz neben Kupferkies, Buntkupfererz, Rothkupfererz, Malachit, wenig Lasurerz, Schwefelkies und Bleiglanz; es ist bei  $1\frac{3}{4}$  Pfund Kupfer im Centner schmelzwürdig und der Schlackenbildung besonders förderlich und enthält auch wohl von den übrigen schwefelhaltigen und ockrigen Kupfererzen. In Salzsäure lösen sich 64,68 Proc. des Gewichtes an Kalk, Bittererde, Eisen und Kupfer.

Der Bergbau und Hüttenbetrieb im Mansfeldschen sind von ziemlich altem Datum. Wie man weiss, war schon Dr. Martin Luther's Vater als Bergmann dabei beschäftigt, und Agricola <sup>1)</sup>, der in der Mitte des 16. Jahrhunderts schrieb, kannte bereits die Verhüttung der dortigen Kupferschiefer, und giebt eine ausführliche Beschreibung des Röstverfahrens. Die Hütten liegen um die Städte Mansfeld, Eisleben und Sangershausen. Das darin gehandhabte Verfahren zum Ausbringen des Kupfers ist im Princip nicht wesentlich von dem schwedischen Kupferprocess verschieden; es dürfte daher, mit Hinweisung auf diesen, eine kürzere Darstellung genügen. Die verschiedenen Operationen der herkömmlichen, bis zur Einführung der nassen Entsilberung gebräuchlichen Kupferarbeit waren <sup>2)</sup> die folgenden:

**Das Rösten.** 1. Das Rösten oder Brennen der Schiefer auf einer Unterlage von Reissig in grossen Haufen von etwa 6,000 bis 20,000 Centner, wobei der Bitumengehalt sehr wesentlich als Brennstoff mitwirkt. Nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten tritt die Gare ein; die Schiefer erscheinen alsdann von hellgelber oder hellgrauer Farbe, aufgeblättert, und haben an Gewicht etwa 12 Proc., an Volum gegen 10 Proc. verloren. Die dabei stattfindenden chemischen Veränderungen lassen sich aus den vergleichenden Analysen von Berthier <sup>3)</sup> und v. Grunow gut übersehen. Sie fanden in den Schiefen verschiedener Reviere:

<sup>1)</sup> De re metallica. Basel, 1561. p. 218. — <sup>2)</sup> Theilweise nach Mittheilungen von Foster, einem Schüler des Verf. Vergl. ferner: Die Augustin'sche Silberextraction; A. Grützner. Braunschw. 1851. S. 91 ff. — Manès in Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 1. — <sup>3)</sup> Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 63.



## Rohe Schiefer (Berthier.)

Kieselerde . . . . .	40,0
Thonerde . . . . .	10,7
Eisenoxyd . . . . .	5,0
Kohlensaurer Kalk . .	19,5
Kohlens. Bittererde .	6,5
Kupferkies . . . . .	6,0
Kali . . . . .	2,0
Wasser und Bitumen	10,3
	<hr/> 100,0

## Geröstete Schiefer (Berthier.)

Kieselerde . . . . .	50,6	43,8
Thon- u. Bittererde	23,4	17,2
Kalk . . . . .	7,8	18,0
Kupferoxyd <sup>1)</sup> . . . .	2,8	2,5
Eisenoxyd . . . . .	9,0	7,2
Schwefel . . . . .	4,0	2,4
Glühverlust . . . . .	0,8	6,0
	<hr/> 98,4	<hr/> 97,1

## Geröstete Schiefer (v. Grunow.)

49,00	50,60	49,20	55,60	52,72
15,31	18,00	16,00	13,85	15,67
18,60	13,20	15,60	10,97	9,99
4,14 <sup>2)</sup>	3,30 <sup>2)</sup>	4,50 <sup>2)</sup>	3,74 <sup>2)</sup>	4,65 <sup>2)</sup>
8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

Wie man sieht und vorausszusehen war, weichen die Schiefer in ihrer Zusammensetzung stark von einander ab. Geröstete Schiefer schmelzen nach Berthier ohne Zusatz von Flussmittel sehr gut in einem mit Kohle ausgeschlagenen Tiegel zu einer dichten glasartigen, blasenfreien, fast schwarzen aber durchscheinenden, zähen Masse. Dabei bilden sich Körner eines magnetischen aus Kupfer und Eisen bestehenden Steins. Nach ihm weist der Schwefelgehalt der gerösteten Erze darauf hin, dass Kupfer und Eisen lediglich als Schwefelmetalle zugegen sind.

Bei der Röstung der Schiefer ist es nicht wie bei den gewöhnlichen Kupfererzen der Zweck, die Schwefelmetalle zu oxydiren, sondern zunächst das Bitumen zu zerstören, welches beim Schmelzen durch Entwicklung von empyreumatischen Stoffen den Gang des Ofens stört, indem es sich in der Nähe der Gicht verdichtet und dem Durchgang des Windes hinderlich wird; endlich die Auflockerung der Schiefer und Austreibung von Feuchtigkeit und Kohlensäure.

**Die Roharbeit.** 2. Das Verschmelzen der Erze oder die Roharbeit. Die in einem passenden Verhältniss gemengten thonigen, kalkigen und sandigen Erze werden mit einer Beschickung von (Stollberger) Flusspath und Schlacken von der Schwarzkupferarbeit in Schachtöfen mit zwei Vortiegeln, sogenannten „Brillenöfen“, mit Kokes durchgesetzt. Es fallen kupferarme Rohschlacken unreine Schlacken (Schweel, Gekrätz) und Eisensauen. Der Rohstein ist von mehr oder weniger krystal-

<sup>1)</sup> In der Wirklichkeit ist das Kupfer (auch ein Theil des Eisens) schwerlich als Sauerstoffverbindung vorhanden. — <sup>2)</sup> Bittererde.

linischer Beschaffenheit, von grauer, ins Röthliche oder Bräunliche stechender Farbe, und enthält 30 bis 40, ja selbst 50 Proc. Kupfer neben dem entsprechenden Silber. Die Eisensauen sind metallische Massen von vorwiegend Eisengehalt, die durch ihre Härte und Strengflüssigkeit beschwerlich, ausserdem durch ihren Umfang (bis über 20 Centner) Unterbrechungen der Arbeit verursachen. Folgendes ist die Zusammensetzung der verschiedenen Producte der Roharbeit:

	Rohschlacke.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselerde . . . . .	57,43	53,83	49,8	48,22	50,00	54,13
Thonerde . . . . .	7,83	4,43	12,2	16,35	15,67	10,53
Kalk . . . . .	23,40	33,10	19,2	19,29	20,29	19,41
Bittererde . . . . .	0,87	1,67	2,4	3,23	4,37	1,79
Eisenoxydul . . . . .	7,47	4,37	13,2	10,75	8,73	10,83
Zinkoxyd . . . . .	—	—	—	1,26	1,11	—
Kupferoxydul . . . . .	0,30	0,24	—	0,75	0,67	2,03
Fluor . . . . .	1,97	2,09	1,1	—	—	—
Kali und Verlust . . . . .	—	—	2,1	—	—	—
Analytiker . . . . .	99,27	99,73	100,0	99,85	100,84	98,72
	Heine <sup>1)</sup>		Berthier <sup>2)</sup>	Hoffmann <sup>3)</sup>		Ebbinghaus <sup>3)</sup>

Nr. 1 u. 2 von Sangershausen vom Jahr 1831. Die erstere perlgrau, schwammig, bimssteinartig, auf dem Wasser schwimmend; die letztere völlig geflossen, glasig, lauchgrün. Der Unterschied zwischen beiden ist wahrscheinlich dem stärkeren Zuschlag von Flussspath zuzuschreiben. Nro. 3 von Mansfeld; glasig, durchsichtig, von tief schwarzgrüner, zuweilen mit Blau wechselnder Farbe. — Nro. 4. 5. 6. glasartig dunkelfarbig, von der Kupferkammerhütte.

Der Rohstein ist eigentlich nur als die Vereinigung und Sammlung der kupferhaltigen Erztheile nach Abscheidung der eigentlichen Substanz des Schiefers durch Verschlackung zu betrachten.

Der Rohstein Nro. 1 ist zu Sangershausen im Jahre 1831 erzeugt; er enthielt neben den aufgeführten Körpern Spuren von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, Antimon und Arsenik; der Kupfergehalt sank zuweilen bis zu 40 Proc. Die Beschickung bestand aus 3 Theilen, einer Mischung

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXXIV, S. 533. — <sup>2)</sup> Annal. d. Min. [1.] T. XIX, 66. — <sup>3)</sup> Rammelsberg, Lehrb. der Metallurg. Berlin 1850. S. 226.

von Dach, Nobergen und Sanderz mit 5 Thln. Kupferschiefer und einem Zuschlag von Flussspath und Schlacken vom Spur- und Schwarzkupfer-schmelzen; als Brennstoff diente Holzkohle. Nro. 2. von der Oberhütte in Eisleben. Nro. 3. von Mansfeld. Nro. 4 von der Kupferkammerhütte Hettstedt, vom Jahre 1844. Der Verlust besteht aus sehr kleinen Mengen von Thonerde, Kalk, Bittererde, Molybdän, Phosphor etc. Die gefundene Kieselerde ist aller Wahrscheinlichkeit nach nur mechanische Beimengung. Nro. 5. Dieser Rohstein von 4,73 specif. Gewicht, war theilweise in Octaëdern krystallisirt. Nro. 6. Ebenfalls krystallisirt in Rissen der Gestübbemasse des Heerdes, von der Katharinenhütte in Leimbach, von der Farbe des Kupfernickels zuweilen mehr ins Stahlgrau spielend. Nro. 7. Von der Kupferhammerhütte.

	Rohstein.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer . . . . .	52,44	48,25	42,10	31,70	47,27	43,62	23,58
Eisen . . . . .	20,49	17,35	19,25	28,75	19,69	23,35	38,42
Schwefel . . . . .	26,44	24,58	25,50	27,80	26,76	28,70	32,00
Zink . . . . .	—	2,90	5,20	4,35	4,09	3,45	5,67
Nickel . . . . .	—	0,80	1,05	1,25			
Kobalt . . . . .	—						
Mangan . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Blei . . . . .	0,41	1,05	1,50	0,65	—	—	—
Silber . . . . .	0,13	0,30	0,27	0,16	—	—	—
Kieselerde . . . . .	—	1,55	1,15	1,65	—	—	—
Kohle, erdige Bestand- theile und Verlust	—	—	—	—	—	0,88	—
Analytiker . . . . .	99,91	96,78	96,02	96,81	97,81	100,00	99,67
	Heine <sup>1)</sup>				Rammelsberg <sup>2)</sup>		Sou- tzos <sup>2)</sup>

Die Eisensauen haben meist das Ansehen eines lichtgrauen, feinkörnigen Roheisens (specifisches Gewicht 7,883 Heine, 7,389 Stromeyer); öfter auch silberweiss, aber dann grobblättrig oder schuppig (specif. Gewicht nach Heine 7,578, nach Stromeyer 7,218). Sie sind hart und spröde, leicht zu pulverisiren. In grösseren Mengen aber sehr innig eingemengt findet sich ein dem Buntkupfererz ähnliches Schwefelmetall, welches an der Oberfläche hier und da die Hauptmasse ausmacht. Auch

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXXIV. S. 533. — <sup>2)</sup> Rammelsberg, Lehrbuch der Metallurg. Berlin. 1850.

Mooskupfer<sup>1)</sup>, aber in sehr geringen Mengen, lässt sich unterscheiden. In der Hauptsache sind die Sauen Molybdäneisen, eine Art Speise, worin das Molybdän durch Arsen vertreten ist. Sie sind vor dem Löthrohr schmelzbar, die feinkörnigen am leichtesten, und lösen sich in Salpetersäure und Königswasser, wobei sich anfangs schwerer zersetzbare schwarze Schüppchen abscheiden. Weniger leicht lösen sie sich in Salzsäure, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff und eine kohlige Substanz unter dem beim Auflösen des Gusseisens bekannten Geruch sich abscheidet.

Nr. 1 ist von einer feinkörnigen, Nro. 2 von einer grobkörnigen Art. Nro. 3 ebenfalls grobkörnig von dünnen Streifen der feinkörnigen Masse, Nro. 4 und 5 durchzogen. Nro. 6. Nicht näher beschrieben.

	Stromeyer <sup>1)</sup>		Heine <sup>2)</sup>			Berthier
	Eisensau					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisen . . . . .	76,77	74,60	73,26	57,68	57,91	89,4
Molybdän . . . . .	9,97	10,19	9,13	27,33	28,49	—
Kupfer . . . . .	3,40	4,32	1,79	2,49	2,45	2,0
Kobalt . . . . .	3,25	3,07	0,77	5,50	0,67	7,8
Nickel . . . . .	1,15	1,28	4,63		3,42	—
Mangan . . . . .	0,02	0,01	—	—	—	—
Arsenik . . . . .	1,40	2,47	—	—	—	—
Phosphor . . . . .	1,25	2,27	6,04	4,58	3,51	—
Schwefel . . . . .	2,06	0,92	0,09	0,46	0,60	1,8
Silicium . . . . .	0,35	0,39	—	—	—	—
Kohle . . . . .	0,38	0,48	1,42	1,31	0,87	—
	100,00	100,00	97,13	99,35	97,92	101,0

Die beiden Proben Nro. 1 und 2 fanden sich 1831 in der Nähe von Magdeburg 4 Fuss tief im Boden, und wurden anfangs für Meteoreisen gehalten, bis die von Stromeyer angestellte Analyse, insbesondere der Molybdängehalt, eines anderen belehrte, und Heine durch Analyse ähnlicher Producte Nro. 3, 4 und 5, die aus der Oberhütte von Eisleben entnommen waren, den wirklichen Ursprung nachwies<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXVIII., S. 551. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX., S. 177. — <sup>3)</sup> Rammeisberg untersuchte ein den Eisensauen ähnliches krystallisirtes Product (Dessen Lehrb. d. Metallg. S. 229) mit folgendem Resultat:

Eisen . . . . .	63,23
Kupfer . . . . .	12,69
Kobalt (Nickel) . . . . .	8,22
Molybdän . . . . .	8,40
Schwefel . . . . .	9,43

101,97

**Spuren.** 3. Der Rohstein unterliegt je nach seinem Kupfergehalt einer verschiedenen Behandlung. Der reichere geht sogleich zur Röstarbeit Nro. 4 über. Der ärmere kommt zur Concentrationsarbeit, und zwar zunächst zur Röstung in 3 bis 4 Feuern, dann als gar gerösteter Rohstein zum Concentrationsschmelzen, dem sogenannten „Spuren“, mit Zuschlag von Rohschlacken. Es fallen dabei: eine neue Schlacke, die Spurschlacken und der Spurstein.

Die Spurschlacke ist mehr steinartig als glasig, bläulich schwarz, von schwachem Glanz, oft matt, in Salzsäure aufschliessbar. In den beiden (im Laboratorium von Rammelsberg<sup>1)</sup> analysirten) Proben Nro. 1. und 2 ist der Sauerstoff der Kieselerde dem der Basen zusammengenommen gleich, sie gehören daher zu den Singulosilicaten.

	1.	2.
Kieselerde . . . . .	33,18	34,11
Thonerde . . . . .	11,22	8,46
Eisenoxyd . . . . .	32,03	37,68
Kalk . . . . .	17,14	13,38
Bittererde . . . . .	2,96	4,57
Kupfer, theilweise als Kupferoxydul . . . .	1,90	0,68
Schwefel . . . . .	unbe- stimmt	0,46
	98,43	99,34
nach:	Wernum	Hoffmann

Der Spurstein besteht nach Ebbinghaus<sup>2)</sup> aus:

Aus der Analyse berechnete  
muthmassliche nähere Zusam-  
mensetzung dieses Spurstains:

Spurstein.	
Kupfer . . . . .	51,37
Eisen . . . . .	18,67
Zink, Kobalt, Nickel	6,54
Schwefel . . . . .	24,35
	100,93
Halbschwefelkupfer . . .	64,40
Einfachschwefeleisen . .	29,24
Schwefelzink etc. . . .	9,77
Metallisches Kupfer . .	—
	103,41

Dieser Spurstein ist von der Kupferkammerhütte; die daneben stehende muthmaassliche rationelle Zusammensetzung verlangt  $2\frac{1}{2}$  Proc.

<sup>1)</sup> Dessen Lehrbuch d. Metallrg. S. 230. — <sup>2)</sup> Ebendasselbst.

Schwefel mehr als vorhanden ist. Der Spurstein ist auf dem Bruch dunkelgrau, wie von Halbschwefelkupfer, deutlich ins Rothe spielend; er enthält zahlreiche, röhrenartige, auf seine natürliche Oberfläche senkrecht gerichtete Höhlungen oder Blasenräume, mit fadenförmig abgeschiedenem Kupfer.

**Rösten des Spursteins und Vitriolmachen.** 4. Der Spurstein wird mit dem reicheren Rohstein in sechs Feuern geröstet. Dabei verwandelt sich das Schwefelkupfer anfänglich in schwefelsaures Kupfer, welches dort Gegenstand einer besondern Vitriolgewinnung bildet. Zu dem Ende laugt man den unvollkommen gerösteten Spurstein nach dem dritten, vierten und fünften Feuer aus und dampft die gesammelte Rohlauge in Pfannen zum Krystallisationspunkt ab, worauf ein Zink, Kobalt, Nickel etc. haltender Kupfervitriol anschiesst. Nach dessen Entfernung füllt man die Mutterlauge in der Pfanne mit frischer Vitriollauge auf und wiederholt dies nach der zweiten Krystallisation mit der zweiten Mutterlauge, ebenso nach der dritten Krystallisation. Zu diesem Zeitpunkt ist die Mutterlauge zu viel und zu unrein, sie wird für sich weiter ausgedampft und liefert einen Vitriol von blauschwarzer Farbe, den „schwarzen Vitriol“, der fast alle in den Vitriolen vorkommenden isomorphe Basen enthält, neben Krystallen von einem hellblaugrünen sehr kalireichen Vitriol<sup>1)</sup>.

Der ausgelaugte Spurstein kommt ins sechste Feuer, und von da als „Garrost“ zur Schwarzkupferarbeit. Er enthält nur noch sehr wenig Schwefel, und das Kupfer und Eisen als Sauerstoffverbindungen (Oxydul) woher seine graurolhe Farbe. Es fanden:

<sup>1)</sup> Rammelsberg fand in einer Probe dieses Vitriols:

Schwefelsäure . . . . .	35,56
Kupferoxyd . . . . .	4,47
Eisenoxydul . . . . .	0,52
Zink-, Nickel-, Kobalt- u. Manganoxyd	15,27
Kali . . . . .	18,39
Wasser . . . . .	25,16
Magnesia . . . . .	0,63
	<hr/>
	100,00

	Gargerösteter Spurstein (Garrost)	
	1.	2.
Kupfer . . . . .	51,97	67,59
Eisen . . . . .	20,39	10,56
Zink und Nickel . . . .	—	0,67
Sauerstoff . . . . .	13,61	8,67
Schwefel . . . . .	2,11	1,64
Unaufgeschlossenes . . .	11,92	9,49
nach:	100,00 Rupe <sup>1)</sup>	98,62 Rammels- berg <sup>1)</sup>

Beide Proben von Garrost sind in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführt. Der unlösliche Theil enthielt Kieselerde und Kupferoxyd. Wahrscheinlich besteht der geröstete Spurstein wesentlich aus Kupferoxydul und Eisenoxydoxydul.

5. **Schwarzkupferarbeit.** Der Garrost wird mit geröstetem Dünstein von der Schwarzkupferarbeit bei einem Zuschlag von Rohschlacken verschmolzen. Es fallen drei Producte: Die Schwarzkupferschlacke, der sogenannte „Dünstein“ mit über 60 Proc. Kupfer, und das Schwarzkupfer mit 16 bis 20 Loth Silber im Centner.

Die Schwarzkupferschlacke ist dicht, steinartig, schwarz, (nach Berthier) magnetisch und mit Salzsäure aufschliessbar. Nro. 2 und 3 sind in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführt. Es fanden in

	Schwarzkupferschlacke.		
	1.	2.	3.
Kieselerde . . . . .	33,6	38,15	37,90
Thonerde . . . . .	5,6	—	—
Eisenoxydul . . . . .	51,5	47,22	49,23
Kalk . . . . .	5,0	11,56	9,07
Bittererde . . . . .	—	0,03	1,47
Kupfer . . . . .	3,0	2,86	1,59
	98,7 Berthier <sup>2)</sup>	99,82 Lade <sup>3)</sup>	99,26 Gehren- beck <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> In Rammelsberg's Lehrbuch der Metallurgie. Berlin 1850 S. 232.

<sup>2)</sup> Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 68. — <sup>3)</sup> Rammelsberg, Lehrbuch etc. S. 235.  
Percy, Metallurgie. I.

**Dünnstein.** Der Dünnstein ist von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie der Spurstein, mit denselben Blasenräumen und Kupferausscheidungen. Zuweilen kommt er mit warziger, statt glatter Oberfläche vor, und ist dann im Innern dicht, nicht blasig. Metallisches Kupfer ist übrigens nicht bloss in den Blasenräumen, sondern auch in der Masse des Steins eingesprengt enthalten. Nro. 1. ist eine Probe von Mansfeld; bei den im Laboratorium von Rammelsberg untersuchten Proben Nro. 2, 3 und 4 ist der Ursprung nicht genauer angegeben. Der Name Dünnstein rührt daher, dass man diesen Stein in dünnen Blättern oder Kuchen aus dem Heerd abhebt. Es fanden im:

	Dünnstein.			
	1. <sup>1)</sup>	2. <sup>2)</sup>	3. <sup>2)</sup>	4. <sup>2)</sup>
Kupfer . . . . .	59,8	57,27	59,18	61,23
Eisen . . . . .	15,8	16,32	16,07	15,19
Zink, Nickel . . . .	—	2,55	2,97	
Schwefel . . . . .	22,6	22,17	20,01	24,38
	98,2	98,31	98,23	100,80
	Berthier.	De la Trobe	Schlieper	Boujoukas.

	Daraus berechnet sich:			
	1.	2.	3.	4.
Cu <sub>2</sub> S . . . . .	67,47	57,60	46,66	77,95
FeS . . . . .	24,75	25,56	25,17	23,80
NiS; ZnS . . . . .	—	3,81	4,44	—
Cu . . . . .	5,98	10,08	21,96	Spur
	98,20	97,14	98,23	101,75

Im Schwarzkupfer endlich fanden:

<sup>1)</sup> Annal. d. Min. a. a. O. — <sup>2)</sup> Rammelsberg a. a. O.



	Schwarzkupfer.			
	1.	2.	3.	4.
Kupfer . . . . .	95,45	89,13	92,83	88,87
Eisen . . . . .	3,50	4,23	1,38	3,40
Blei . . . . .	—	0,97	2,79	5,96
Silber . . . . .	0,49	nicht bestimmt	0,26	nicht bestimmt
Zink, Nickel, Kobalt . .	—	3,93	1,05	1,97
Schwefel . . . . .	0,56	1,07	1,07	nicht bestimmt
	100,00 Berthier <sup>1)</sup>	99,38 Hoffmann <sup>2)</sup>	99,38 Ebbinghaus <sup>2)</sup>	100,20 Lade <sup>2)</sup>

Nro. 1 war frei von Nickel und Kobalt; Nro. 2, 3, 4 im Laboratorium von Rammelsberg ausgeführt.

#### 6 Das Schwarzkupfer wird schliesslich auf dem Heerde gargemacht<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Annal. d. Min. [1.] T. IX, p. 68. — <sup>2)</sup> Rammelsberg, Lehrb. S. 234.

<sup>3)</sup> Im Jahre 1834 fanden sich in den Ofenbrüchen der Schachtöfen zu Sangershausen (und schon früher auf der Leimbacher Hütte), blasse violette, theils weisse ins röthliche gehende, theils von Kohlen schwarzgefärbte Krystalle. Sie hatten sich in den Ritzen der Ofensteine gebildet und ergaben sich in den Analysen als ein Feldspath zu erkennen. Die Form war die des Adular. Es fanden in diesem merkwürdigen Producte Heine (1. u. 2.) Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XXXIV, S. 531. Abich (3.) in „Geologische Beobachtungen“ Braunschweig 1841. 10. und (4.) Rammelsberg, Lehrb. S. 233.

	Sangershauser Hütte	Leimbacher Hütte		
	Künstlich gebildeter Feldspath			
	1.	2.	3.	4.
Kieselerde . . . . .	64,53	65,95	*65,03	63,96
Thonerde . . . . .	19,20	18,50	16,84	20,04
Eisenoxyd . . . . .	1,20	0,69	0,88	0,43
Kalk . . . . .	1,33	4,28	0,34	
Bittererde . . . . .	—	—	0,34	0,54
Kupferoxyd . . . . .	0,27	0,13	0,30	—
Manganoxyd . . . . .	Spur	Spur	0,36	—
Zinkoxyd . . . . .			—	
Kobaltoxyd . . . . .			—	
Kali . . . . .	13,47	10,47	15,26	12,49
Natron . . . . .	—	—	0,65	0,65
	100,00	100,02	100,00	98,11

**Gichtgase.** Die Forschungen von Bunsen über Gichtgase der Eisen-Höfen mit ihren interessanten Ergebnissen gaben natürlichen Anlass, sie auch auf die Kupferhöfen (von Friedrichshütte, Riechelsdorf) auszudehnen, welchem Beispiel Heine in Bezug auf die Kupferöfen der Kreuzhütte bei Leimbach folgte. Die bei den Versuchen benutzten Öfen wurden mit Kokes betrieben, und das einmal mit heisser (bei 11" 6" bis 13" 3"), das anderemal mit kalter Luft (bei 10" Druck) durch zwei nebeneinander liegende Formen gespeist. Heine erhielt unter diesen Umständen für die aus verschiedenen Teufen des Ofenschachts geschöpften Gase folgende Zusammensetzung in 100 Volumtheilen:

Teufe unter der Gicht:	Bei kalter Luft.			
	3'	6'	3'	6'
Stickstoff . . . . .	46,41	66,09	33,38	61,02
Kohlenoxyd . . . . .	22,47	23,04	35,80	32,48
Kohlensäure . . . . .	25,25	8,90	15,44	3,28
Grubengas . . . . .	—	—	1,54	—
Wasserstoff . . . . .	4,92	1,97	12,73	2,69
Schwellige Säure . . . .	0,95	—	1,11	0,53
	Kokes		Laubholzkohle	

Teufe unter der Gicht:	Bei heisser Luft.			
	3'	6'	3'	6'
Stickstoff . . . . .	67,85	69,10	60,98	61,27
Kohlenoxyd . . . . .	10,04	11,95	28,90	30,77
Kohlensäure . . . . .	20,80	18,67	6,34	4,14
Grubengas . . . . .	—	—	0,30	0,22
Wasserstoff . . . . .	—	—	2,68	1,94
Schweflige Säure . . . .	1,31	0,99	0,80	1,66
	Kokes		Laubholzkohle	

Die Verbrennung ist demnach bei Kokes und heisser Luft am vollständigsten, viel unvollständiger (d. h. weniger Kohlensäure und mehr Kohlenoxyd erzeugend) bei Holzkohle und in der Kälte. Grubengas und Wasserstoff sind durch die Hitze aus dem unvollkommen verkohlten Brennmaterial, letzterer wohl auch aus (durch die glühenden Kohlen zersetzten) Wasserdämpfen entwickelt. Die Summe der unverbrannten brennba-

ren Gasbestandtheile steht bei Kokes und kalter Luft auf der Grenze der Brennbarkeit der Gichtgase, bei Holzkohle und heisser, mehr noch bei Holzkohlen mit kalter Luft über dieser Grenze; sie ist im Allgemeinen bedeutender als bei den Riechelsdorfer Oefen, und in einigen, besonders in dem zuletzt bezeichneten Falle dem der Eisenhohöfen gleich.

### 5. Verhüttung der Kupferschiefer zu Riechelsdorf in Kurhessen.

**Beschaffenheit der Erze.** Dieselbe grosse Formation, welche im Mansfeldischen den Rohstoff liefert, ist auch die Grundlage zu obwohl weniger bedeutenden Kupfergewinnungen an anderen Orten, so zu Thalitter im Grossherzogthum Hessen, besonders aber des merkwürdigen Betriebs zu Riechelsdorf. An diesem Orte sind es die unteren Schichten des Kupferschiefers und die oberen Schichten des darunter befindlichen sogenannten Grauliegenden, auf welche Kupferbergbau getrieben wird. Der Kupferschiefer liefert zweierlei Erze, zu oberst die „Noberge“, die nicht mehr als 2 bis 3 Proc., und zu unterst die „Unterschiefer“, welche 3 bis 4, seltener 6 bis 7 Proc. Kupfer zu geben pflegen; das Grauliegende giebt die „Sanderze“. Buntkupfererz und Eisenkies sind die vorherrschenden Metallverbindungen dieser Gesteine; ausserdem finden sich noch Kupferkies, Rothkupfererz, Kupferglanz, Malachit, Kupferlasur, gediegen Kupfer, Rothnickelkies, Speisskobalt, Zinkblende, Bleiglantz, Molybdänglantz, Fahlerz und andere, mehr oder weniger selten eingesprenkt. Silber enthalten die Erze nicht hinreichend, um die Scheidung desselben zu lohnen.

**1. Die Röstung.** Man beginnt die Arbeit mit dem Rösten der rohen Schiefererze in Haufen, indem man 5 bis 7000 Ctr. und mehr auf einen Kranz von Reissigholz stürzt. Das Feuer ergreift alsbald die an Bitumen reichen Schiefer, die dann 6 bis 10 Wochen von selbst fortbrennen. Dabei wird das Bitumen unter bedeutender Verminderung des Gewichts und Umfangs der Schiefer fast ganz zerstört, ebenso ein Theil des Schwefels als schweflige Säure entwickelt und — was der Hauptzweck war — das Eisen in Sauerstoffverbindungen übergeführt, wodurch es geneigt und geschickt wird in die Schlacke zu gehen.

**2. Die Roharbeit.** Die gerösteten Schiefer kommen zunächst unter Zuschlag von Schwarzkupferschlacken zum Rohschmelzen in einen Schachtofen mit doppelter Spur oder Brillenheerd; wobei die Schmelzproducte abwechselnd 12 Stunden in dem einen, dann ebenso lange in dem anderen Vorheerd abziehen, also auch abwechselnd und ebenso lange eins von beiden Augen des Ofens geschlossen ist.

Wie aller Orten, so hat auch hier das Rohschmelzen wesentlich den

Zweck, die den Metallverbindungen anhängende Bergart nebst einem Theil des Eisens durch Verschlackung fortzuschaffen, während das nutzbare Metall als Schwefelverbindung in den Stein geht, der sich dann von selbst von der Schlacke abscheidet. In der That findet man in dem Vorheerde obenauf schwimmend die Schlacke, die in ihren verschiedenen Abänderungen als Rohschlacke, Schwiel und Schwielschlacke unterschieden wird; darunter den Rohstein und am Boden in der Regel eine Eisensau.

Die nähere Kenntniss dieser und aller folgenden Producte des Riechelsdorfer Processes verdankt man einer eingehenden und gediegenen Untersuchung von Genth<sup>1)</sup>. Er fand in den Rohschlacken:

	Rohschlacke			Schwiel
	a.	b.	c.	d.
Kieselerde . . . . .	48,23	44,47	51,44	45,41
Thonerde . . . . .	6,51	12,96	19,32	18,11
Kupferoxyd . . . . .	0,58	1,23*)		0,30
Molybdänoxyd, MO . .	Spur	0,38		0,25
Eisenoxydul . . . . .	14,13	7,85	5,88	6,31
Kobaltoxyd . . . . .	Spur	Spur		—
Nickeloxyd . . . . .	Spur	Spur		—
Manganoxydul . . . . .	0,65	0,30	0,89	0,84
Magnesia . . . . .	3,35	7,00	1,40	7,15
Kalk . . . . .	23,06	21,20	17,80	18,49
Kali . . . . .	3,73	2,90	1,78	3,09
Natron . . . . .	0,88	0,87	0,65	0,70
Schwefelkupfer, CuS . .	—	—	0,67	—
Schwefelmolybdän, MS <sub>3</sub> .	—	—	0,20	—
Schwefeleisen, FeS . . .	—	—	1,04	—
	101,12	99,16	101,07	100,65

\*) Oxydul.

a. Pech- bis sammtschwarze Schlacke, von muschligem ins splittrige gehenden Bruch, nur in dünnen Splittern mit grünlichgrauer Farbe durchscheinend, nicht krystallinisch, specif. Gewicht 2,834. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr und ist leicht in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte aufschliessbar.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 193.

b. Der vorigen ähnlich und von gleicher Eigenschaft, mit rothbraunen Adern durchzogen. Specif. Gewicht 2,683.

c. Rohschlacke, wie sie beim Zuschlag von Sanderzen erhalten wird. Eigenschaften wie Nro. 1, auch Ansehen, nur dass diese Rohschlacke voll Blasenräume ist, von der Grösse eines Hirsekorns bis zu der einer Bohne. Der Schwefel dieser Schlacke rührt, wie auch bei der Berechnung angenommen, von eingesprengten Schwefelmetallen her.

d. Schwiel. Man versteht darunter eine unreine Schlacke mit viel eingemengtem Kupferstein, welche sich am Rande des Heerdes ansetzt und beim nächsten Schmelzen wieder zugeschlagen wird. Der Schwiel ist krySTALLINISCH körnig, von uneben-splittrigem Bruch, nur an den Kanten durchscheinend, von Perlmutter- bis Glasglanz, in Salzsäure aufschliessbar, wobei sich ein Theil der Kieselerde als Pulver abscheidet. Die analysirten Proben sind ausgesucht reine Stücke. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem flaschengrünen Glas. Specif. Gewicht 3,023.

Aus dem aus diesen Analysen berechneten Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure

	Sauerstoff der		
	Basen $R_2O_3$	Basen RO	Kieselerde
Schlacke Nro. 1. . . . .	3,04	12,11	25,05
„ „ 2. . . . .	6,05	11,32	23,10
„ „ 3. . . . .	9,02	7,58	26,72

ersieht man, dass die Rohschlacke, wie bei der wechselnden Beschaffenheit der Schiefer und Beschickung vor auszusehen, von ungleicher, auf keine bestimmte Formel zurückführbaren Zusammensetzung ist.

Unter Schwielschlacke versteht man ein inniges Gemenge von Schwiel und Rohschlacke mit Schwefelmetallen und Kohle in ganz unbestimmten Verhältnissen und von untergeordneter Bedeutung. Specif. Gewicht = 2,725.

Nach Abzug der Schlacken vom Heerd wird der Rohstein in Scheiben gerissen; das unterste im Heerd wird als ein Kuchen „Kupfersteinkönig“ ausgehoben. — Der Rohstein ist eine am frischen Bruch speissgelbe, an der Luft einen Stich ins Indigblaue und Kupferrothe annehmende krystallinisch körnige Masse, von Metallglanz und unebenem ins splittrige gehendem Bruch und voller Blasenräume mit Mooskupfer. Er ist in Salpetersäure löslich. Aus dem gepulverten Rohstein zieht der Magnet ein Schwefeleisen von der Farbe des Magnetkieses aus. Genth analysirte die oberste Scheibe und den König; jene hatte ein specif. Gewicht = 5,223, dieser = 5,147. Dabei ist auffallend, dass das specif.

Gewicht des Königs, der die unterste Stelle im Heerd einnahm, wirklich geringer ist als das der Scheibe von der Oberfläche.

	Rohstein	
	oberste Scheibe	König
Kupfer . . . . .	42,95	43,81
Silber . . . . .	—	0,09
Blei . . . . .	1,21	0,87
Eisen . . . . .	27,08	24,96
Nickel . . . . .	0,57	1,14
Kobalt . . . . .	Spur	Spur
Mangan . . . . .	—	2,33
Calcium . . . . .	0,44	0,96
Schwefel . . . . .	28,29	26,57
	100,54	100,73

	Daraus berechnet Genth:			
	Schwefel- metalle	mit einem Schwefel- gehalt von	Schwefel- metalle	mit einem Schwefel- gehalt von
	Obere Scheibe		König	
Silber . . . . .	—	—	0,09	—
Schwefelblei . . . . .	1,40	0,19	1,00	0,13
Magnetkies, $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ? . .	44,84	17,76	41,33	16,37
Schwefelnickel, $\text{NiS}$ . .	0,88	0,31	1,76	0,62
Schwefelmangan, $\text{MnS}$ .	—	—	3,68	1,35
Halbschwefelkupfer . . .	49,57	10,03	40,03	8,10
Metallisches Kupfer . .	3,41	—	11,88	—
	100,10	28,29	99,77	26,57

Die Eisensauen, wie sie im Vorheerd erscheinen, sind stahlgrau, ins Zinnweisse gehende, metallglänzende, feinkörnig krystallinische Massen von unebenem Bruch mit schaliger Absonderung, die sich in Salzsäure auflösen. Ebenso eine Probe aus dem Sohlstein des Schachtofens von größerem Korn, stahlgrau, mit dem Unterschied, dass in den wenigen Blasenräumen sehr wenig haarförmiges Kupfer und metallisches Eisen in kleinen Octaëdern krystallisirt enthalten ist. Auch kleine Körner einer schwarzblauen Masse finden sich hier und da ausgeschieden, die wegen geringer Menge nicht näher untersucht werden konnten. Genth erhielt von einer Ofensau:

	vom: Sohlenstein	Vorheerd
Phosphor . . . . .	1,04	0,04
Arsen . . . . .	—	Spur
Kohlenstoff . . . . .	0,73	1,12
Schwefel . . . . .	0,59	0,31
Silicium . . . . .	2,98	1,28
Aluminium . . . . .	Spur	Spur
Eisen . . . . .	86,64	84,24
Mangan . . . . .	—	Spur
Nickel . . . . .	Spur	
Kobalt . . . . .	3,61	2,85
Molybdän . . . . .	—	6,98
Kupfer . . . . .	5,19	4,52
	100,78	101,34
Specif. Gewicht =	7,466	7,549

Während des Rohschmelzens findet Verflüchtigung von Zink, Arsenik, auch Blei, Wismuth und Antimon statt, die sich mit anderen verstäubten Stoffen im Hüttenrauch der Abzugsröhren des Ofens wiederfinden.

3. **Steinrösten.** Der Rohstein wird in Stücke zerschlagen und mit Kohlen gemengt auf einem Bett mit Reissholz in 9 bis 10 Feuern geröstet, jedesmal 4 Wochen lang. In dem fertig gerösteten Stein, dem Garrost, ist der Schwefel grösstentheils als schweflige Säure verflüchtigt und durch Sauerstoff ersetzt.

4. **Schwarzkupferarbeit.** Der Garrost kommt mit einer Beschickung von Rohschlacke in Krummöfen bei Holzkohle zum Durchschmelzen. Es fallen Schwarzkupfer, Spur- oder Dünnstein und Schwarzkupferschlacken.

Die Schwarzkupferschlacke besteht aus plattenförmigen Massen mit runzlicher Oberfläche, von körnigem zum Theil strahlenartig faserigem Gefüge; sie ist undurchsichtig, glasglänzend, zu Metallglanz neigend, magnetisch. Das specifische Gewicht der untersuchten Probe war 3,512, sie gab:

		Transport	83,90
Kieselerde . . . . .	31,72	Nickeloxydul . . . . .	Spur
Thonerde . . . . .	2,83	Manganoxydul . . . . .	
Kupferoxyd . . . . .	1,07	Bittererde . . . . .	3,86
Molybdänoxyd . . . . .	0,23	Kalkerde . . . . .	8,06
Eisenoxydul . . . . .	47,80	Kali . . . . .	3,68
Kobaltoxydul . . . . .	0,25	Natron . . . . .	1,26
	83,90	Summa	100,76

In dieser Schlacke verhält sich der Sauerstoff der Basen  $R_2O_3$  zu dem der Basen  $RO$  und zu dem der Kieselerde = 1,30 : 15,67 : 16,48.

Der Spurstein bildet dünne, oberflächlich mit einer Kupferhaut überzogene krystallinische, sonst dem Rohstein sehr ähnliche Platten. Genth fand in einer Probe von 5,004 specifischem Gewicht: 61,26 Kupfer, 13,70 Eisen 4,11 Kobalt und 22,51 Schwefel, zusammen 101,58, neben Spuren von Nickel, Mangan und Calcium. Der Spurstein wird dem Rohstein zugesetzt und in 4 bis 5 Feuern geröstet.

Das Schwarzkupfer ist hellkupferroth ins Silberweisse, metallglänzend, äusserlich schwarz angelaufen, krystallinisch feinkörnig mit zähner Oberfläche. Das Schwarzkupfer wird ebenfalls in Scheiben gerissen. Genth fand das specifische Gewicht der mittleren Scheibe = 7,305; in der oberen und in dem König, neben Spuren von Aluminium und Kobalt:

	Obere Scheibe	König
Kupfer . . . . .	83,29	92,24
Silber . . . . .	0,059	0,10
Blei . . . . .	0,31	0,89
Eisen . . . . .	1,66	1,41
Nickel . . . . .	3,28	4,15
Calcium . . . . .	0,05	0,13
Magnesium . . . . .	0,01	Spur
Kalium . . . . .	0,03	0,10
Schwefel . . . . .	11,31	0,98
	100,00	100,00

5. **Garmachen.** Beim Garmachen werden die fremden Bestandtheile des Schwarzkupfers abgeschieden und bilden die Garschlacke oder „Garkrätze“. Ein Theil des Nickels und zwar der grösste Theil, scheidet sich in der oberen Garkupferscheibe in Gestalt von unzähligen kleinen Octaëdern aus, welche Scheibe als Concentrationsproduct für dieses Metall angesehen werden kann. Man erhält neben dieser oberen Scheibe das gewöhnliche Garkupfer, in den folgenden Scheiben und dem Garkupferkönig, endlich die Garschlacke oder Garkrätze.

Die Garschlacke ist eine knollige blasige Masse von unebenem Bruch, krystallinisch undurchsichtig, von Glas- bis Metallglanz, eisenschwarzer Farbe und sehr magnetisch. Die Blasenräume enthalten Kupferkörner und Körner einer fast silberweissen Legirung von Kupfer und Nickel. Beim Auflösen der obersten Garkupferscheibe in Salpetersäure bleiben Nickeloxyd und Schlackenkörner, genau von dem Ansehen der Lapilli des Vesuv, übrig, welche äusserlich mit Krystallen von Nickeloxydul bedeckt sind. Genth fand in der:



	Kieselerde	Thonerde	Kupferoxyd	Molybdänoxydul	Eisenoxydul	Kobaltoxydul	Nickeloxydul	Kalk	Kali	Natron
a. Garkrätze . . .	7,88	0,81	1,26	2,36	82,49	Spur	3,59	1,70	0,31	0,25
b. Schlacke aus der obersten Scheibe	32,23	5,60	4,79	0,87	20,72	Spur	34,16	Spur	1,23	0,43

Es verhält sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Kieselerde in a. wie 4,09 : 20,25 und in b. wie 2,62 (Thonerde) : 13,28 (übrige Basen) : 16,75.

Das Kupfer, wie es nach eingetretener Gare aus dem Heerd genommen wird, ist von sehr ungleicher Beschaffenheit.

Die oberste Scheibe besteht aus mehreren dünnen zusammenhängenden Blättern von hackig krystallinischem Bruch, von schwarzgrauer ins Rothe ziehender Farbe, ist spröde, pulverisirbar. Die Scheibe ist übersät mit durchscheinenden, rubinrothen regelmässigen Achtfächern, welche man früher für Kupferoxydul hielt, aber von Genth als das Nickeloxyd  $\text{NiO}$  erkannt wurden. Sie betragen bis zu 20 Proc. des Gewichts der Scheibe und sind reines Nickeloxyd, frei von Kupfer, Kobalt und Arsenik. (Eine in jeder Beziehung analoge Kupferscheibe mit 11 Proc. kleinen braunschwarzen in Salpetersäure unlöslichen Krystallen von Nickeloxyd ist 1860 dem k. k. Generalprobrant in Wien aus Tergove in der kroatischen Militärgrenze zugekommen.)

Die folgenden eigentlichen Garkupferscheiben sind dicker, von ausgezeichnet strahligem, krystallinisch-körnigem Gefüge von einer Unzahl offenbar durch Gasentwicklung entstandenen röhrenförmigen Löchern wie durchbohrt. Der Garkupferkönig ist eben so beschaffen und von hellkupferrother Farbe. Die Analyse ergab:

	Oberste Scheibe	Eigentliche Garkupferscheibe	Garkupferkönig
Kupfer . . . . .	83,90	99,31	98,97
Silber . . . . .	Spur	0,10	0,13
Blei . . . . .	0,60	0,21	0,07
Eisen . . . . .	—	0,02	0,23
Nickel . . . . .	1,10	0,28	0,27
Nickeloxydul . . . . .	13,86	Spur	—
Calcium . . . . .	0,10	0,03	0,04
Magnesium . . . . .	0,12	0,01	Spur
Kalium . . . . .	0,32	0,04	0,07
Schwefel . . . . .	Spur	Spur	Spur
Schlacke . . . . .	Spur	Spur	0,22
	100,00	100,00	100,00

Bei einer Probe von hammergarem Kupfer von Dillenburg im Nassauischen war, wie die Analysen <sup>1)</sup> zeigen, gerade die oberste Scheibe die reinste.

Im Schwarz- und Garkupfer von Riechelsdorf (Friedrichshütte) sind nur 2 bis 3 Loth Silber im Centner; die Prüfung der abgehobenen Scheiben auf ihren Silbergehalt erwies, dass dieser zwar schwankt aber sich nirgends anreichert oder scheidewürdig erscheint.

Noch ist zu bemerken, dass die Rohschlacke weitaus die strengflüssigste, die Schwarzkupferschlacke die leichtflüssigste und die Garschlacke von mittlerer Strengflüssigkeit ist.

Zuweilen findet sich in den Oefen für die Roharbeit eine Zinkblende mit Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelbleigehalt; selten krystallisirter Schwefel und arsenige Säure, äusserst selten Realgar in prächtigen morgenrothen Krystallen. Alle diese Producte treten nur vereinzelt, in ganz geringen Mengen als Ofenbrüche auf.

Wie schon S. 356 erwähnt, hat Bunsen die Gichtgase der Schmelzöfen auf Friedrichshütte untersucht und zwar bei Speisung mit heisser und mit kalter Luft, ferner bei Kokes, bei Holzkohlen und einem Gemisch von beiden (4 : 1). Er fand Volumprocente:

Art des Brennstoffs:		Koke	Koke mit Holzkohle	Holzkohle	Holzkohle	Koke	Koke mit Holzkohle	Holzkohle	Holzkohle
Pressung (in Linien Wassersäule)	des Windes	18	18	17	19	19	18½	18	19
Temperatur 0° C. .		135	123	125	10	143	135	155	10
Temperatur d. Gichtgase „		300	250	200				280	285
Tiefe unter der Gicht, Fuss		6	5	5	5	12	12½	12	12
Stickstoff . . . . .		68,45	68,31	66,94	67,97	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlenoxyd . . . . .		13,62	17,19	18,03	19,07	2,79	0,61	5,52	11,05
Kohlensäure . . . . .		11,81	10,62	10,67	7,41	21,03	23,42	18,30	20,11
Grubengas . . . . .		2,63	2,81	3,49	3,77	1,47	5,86	2,07	0,53
Wasserstoff . . . . .		1,94			0,92	3,17		6,98	3,44
Schweflige Säure . .		1,55	1,07	0,87	0,86	1,04	1,12	0,48	0,21

Der Verlust an Kohlenstoff macht diesen Analysen zufolge  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  der verbrauchten Quantität überhaupt aus. Die Summe der brennbaren

<sup>1)</sup> S. die Zusammenstellung der Analysen von käuflichen Kupfersorten weiter unten.

unverbrannten Gase beträgt 18 bis 24 Proc., welcher Betrag die Grenze der Brennbarkeit des Gemisches bezeichnet, wie denn in der That einige brennen, einige nicht.

## 6. Verhüttung der Kupfererze am Ural in Russland.

Das Eigenthümliche der russischen Kupfergewinnung am Ural liegt darin, dass die dortigen Erze das Kupfer zugleich als Schwefelverbindung (Kies) und zugleich als Sauerstoffverbindung (ockrige Erze) enthalten. Solche Erze sind vom hüttenmännischen Gesichtspunkt wie reine kiesige, aber bis zu einem gewissen Grade geröstete Erze zu betrachten. In diesem Sinne werden sie in der That bei der Kupferarbeit behandelt und auf den Gehalt an Sauerstoffverbindungen zunächst keine Rücksicht genommen.

### Kupferarbeit der Perm'schen Hütten.

Nach Rose sollen die kupferführenden Schichten von Perm dem Weissliegenden angehören, sie bestehen aus einem thonigen bituminösen Schiefer und dem darunter liegenden Sandstein, einer Art Conglomerat mit einem mergelartigen Bindemittel. Der dunkelfarbige schieferige Thon enthält eingesprengte Körner von Kupferglaserz und Schichten von Kupferkies; auch Malachit und Lasur finden sich den Schichtungs- linien entlang. Ebenso bei dem Sandstein neben vanadinsaurem Kupfer und, obwohl viel seltner, Kupferglaserz, Kupfer- und Schwefelkies, endlich gediegen Kupfer. Auch ist der Sandstein mehr oder weniger mit Chrysocolla und Kupferglaserz imprägnirt.

Das Ausbringen an Kupfer aus dieser Art von Kupferschieferu, in denen Choubine <sup>1)</sup> in zwei Proben fand:

Kupferoxydul . . . . .	23,08	2,50
Vanadinsäure . . . . .	—	0,53
Kieselerde . . . . .	34,91	53,15
Thonerde . . . . .	3,46	5,24
Eisenoxydul . . . . .	1,23	4,19
Eisenoxyd . . . . .	0,23	0,39
Manganoxyd . . . . .	Spur	Spur
Kalk . . . . .	5,87	8,94
Bittererde . . . . .	4,09	5,77
Kali . . . . .	0,38	0,84
Schwefel . . . . .	0,13	0,59
Bitumen . . . . .	4,47	3,09
Kohlensäure . . . . .	12,66	9,33
Wasser . . . . .	7,08	2,90
	97,59	97,46

<sup>1)</sup> Choubine im Annuaire du Journal des Mines de Russie, St. Petersburg 1840, S. 250 ff. — Ebend. 1841 S. 319, und 1842, S. 184. — Einige Analysen sind in

ist auf  $2\frac{1}{2}$  Proc. anzuschlagen. Sie werden auf den Hütten Jougovsk und Motovilikhinsk bei Holzkohle mit Zuschlag von 30 Proc. Dolomit in Schachtföfen verschmolzen, ähnlich denen von Atvidaberg, von folgenden Dimensionen in Metern:

Tiefe des Schachtes im Ganzen . . . . .	4,44
Weite desselben bei der Gicht . . . . .	0,62
Querschnitt der Rast . . . . .	$1,07 \times 1,24$
„ des Heerdes . . . . .	$1,07 \times 0,62$
Tiefe des Heerdes . . . . .	0,71
Grosse Axe des halb-elliptischen Vortiegels	0,31
Kleine „ „ „ „ . . . . .	0,26
Tiefe „ „ „ „ . . . . .	0,33

Die Menge der täglich durchgesetzten Erze wechselt von 3700 Kilogr. bis 4500 Kilogr. Die Schmelzproducte, die man alle 24 Stunden einmal abzusteichen pflegt, sind dreierlei: zu oberst Schlacken, dann kupferhaltiges Roheisen, zuletzt Schwarzkupfer.

Die gutgeflossenen Schlacken, bei denen der Sauerstoff der Kieseelerde das Doppelte von dem der Basen sein soll, hat ein specifisches Gewicht von 2,78 bis 2,31.

Das Schwarzkupfer enthält durchschnittlich 90 Proc. Kupfer bei einem specifischen Gewicht, welches je nach dem Eisengehalt von 7,811 bis 8,097 wechselt. Choubine fand in einer Probe:

Kupfer	Eisen	Vanadium	Kohlenstoff	in Summa
90,52	6,17	1,21	0,94	98,84

Wie man sieht ist der Betrag des Kohlenstoffs ungewöhnlich hoch; er beträgt 15 Proc. des Eisens; auch wenn man dieses Metall mit 5 Proc. Kohlenstoff als Spiegeleisen berechnet, so bleiben noch 0,7 Proc. für das Kupfer, was weit mehr ist, als nach wohlbegründeten Erfahrungen je damit verbunden gefunden wurde. Das Schwarzkupfer wird in einem Spleissofen, d. h. in einen liegenden Flammofen mit Gebläse gar gemacht, dessen Düse bei 4 Centimeter Weite in der Minute  $6\frac{1}{3}$  Cubikmeter Wind von 3 Centimeter Quecksilberdruck liefert. In diesem Spleissheerd werden 1965 Kilogr. Schwarzkupfer auf einmal eingesetzt und niedergeschmolzen. Während der ganzen Gararbeit streut man kieseligen Sand auf die Oberfläche des Metallbades und lässt die damit erzeugten Schlacken unterbrochen durch einen Einschnitt des Heerdes abfließen, etwa wie die Glätte durch die Glättgasse beim Abtreiben. Das gewonnene Garkupfer wird in Scheiben gerissen. Choubine fand in einer angeblich von Zinn, Antimon und Arsen freien Probe:

Kupfer	Kupferoxydul	Vanadium	Eisen	Zusammen
Proc. 96,54	1,41	0,21	0,78	98,94

diesen Abhandlungen sehr abweichend angegeben; die der vorstehenden Darstellung sind der Abhandlung von 1841 entnommen.

Der Eisengehalt ist auffallend und wohl nur ausnahmsweise so hoch. Die Garkupferscheiben werden in einem gewöhnlichen kleinen Garheerd hammergar gemacht und in Barren gegossen.

Das dritte, sehr merkwürdige Product des Perm'schen Schmelzprocesses, was man als kupferhaltiges Roheisen bezeichnet (*loupes cuirreuses*) unterscheidet sich von den Eisensauen des deutschen Processes, mit denen es einige Analogie hat, durch die Abwesenheit des Molybdän und den höheren Kupfergehalt. Eine von Choubine untersuchte Probe war weiss, äusserst hart, so dass sie mit Leichtigkeit Glas ritzte, von 7,432 specif. Gewicht. Der Bruch, auf dem sich eingesprengte Kupferkörner unterscheiden liessen, war eben, das Gefüge körnig. Sie enthielt:

		Transport 91,49	
Eisen . . . . .	75,97	Calcium . . . . .	0,95
Kupfer . . . . .	12,64	Magnesium . . . .	0,78
Vanadium . . . .	1,99	Silicium . . . . .	2,51
Thonerde . . . .	0,89	Kohlenstoff . . . .	3,03
	<u>91,49</u>		<u>98,76</u>

Man ist geneigt, die Härte dieses Erzeugnisses dem Vanadiumgehalt zuzuschreiben. In Ermangelung von Kupfer- oder Schwefelkies, pflegt man es auf eine eigenthümliche Weise zu Gute zu machen, indem man es in Scheiben reisst und diese in einem mit Thon und Sand ausgeschlagenen Garheerd mit Holzkohle schichtet, worauf man sie niederschmilzt. Der Zweck ist, das Eisen durch Oxydation mittelst Verschlackung — wozu die Kieselerde theils aus dem Metall theils aus der Heerdmasse entnommen wird — vom Kupfer abzuscheiden. Nach obiger Analyse des kupferhaltigen Roheisens müssen auf diese Art, um 1 Theil Kupfer abzuscheiden, über 7 Theile Eisen verschlackt werden, wozu das Silicium des Metallgemisches nicht zureicht, sondern noch sehr reichlich die Kieselerde des Heerdbeschlags erhalten muss. In der That erhielt man bei einem solchen Schmelzen im Garheerd aus 491 Kilogr. kupferhaltigem Roheisen in 12 Stunden 564,9 Kilogr. Schlacken und 73,5 Kilogr. Schwarzkupfer. Dieses letztere wird wie gewöhnlich hammergar gemacht.

In einer Probe der Schlacke von 4,070 specifischem Gewicht fand Choubine:

Kieselerde . . . . .	18,15	Transport 95,58	
Vanadinsäure . . . .	1,57	Kupfer (Oxydul?) . . . .	0,40
Thonerde . . . . .	0,36	Kalk . . . . .	1,97
Eisenoxydul . . . . .	75,50	Bittererde . . . . .	1,03
	<u>95,58</u>	Summa	<u>98,98</u>

Der Sauerstoff des Eisens ist das Doppelte von dem der Kieselerde in dieser Schlacke. Sie enthält das Kupfer in Körnern eingeschlossen; wenn sein Betrag  $\frac{1}{2}$  Procent übersteigt, so schmilzt man sie im Rohofen mit sonstigen kupferhaltigen Schlacken, Garschlacken und einem Zuschlag

von Rohschlacke durch, wobei zwei Producte gewonnen werden, eine neue Schlacke und ein neues kupferhaltiges Roheisen (*loupe cuivreuse*).

Die Schlacke bestand bei 3,27 specifischem Gewicht aus:

Kieselerde . . . . .	31,61	Transport	91,39
Vanadinsäure . . . . .	1,30	Kupfer (Oxydul?) . . .	0,91
Thonerde . . . . .	1,48	Kalk . . . . .	4,24
Eisenoxydul . . . . .	57,00	Bittererde . . . . .	1,58
	<u>91,39</u>		<u>98,12</u>

so dass der Sauerstoff der Basen dem der Kieselerde gleichkommt. Diese Schlacke besitzt einen Gehalt von beinahe einem ganzen Procent Kupfer, während nach oben schon  $\frac{1}{2}$  Procent genügen würde, sie ausbringewürdig zu machen.

In dem kupferhaltigen Roheisen, dessen specifisches Gewicht von 6,438 bis 6,672 wechselt, ist das Kupfer mechanisch eingesprengt und kann bis zu 30 Proc. betragen. Dass sein Gehalt nicht immer so hoch steigt, ergibt nachfolgende Analyse, wonach eine Probe enthielt:

Eisen . . . . .	76,30	Transport	96,75
Kupfer . . . . .	19,90	Silicium . . . . .	0,83
Vanadium . . . . .	0,12	Kohlenstoff . . . . .	0,73
Aluminium . . . . .	0,43	Anhängende Schlacken .	3,33
	<u>96,75</u>		<u>101,64</u>

Es ist auffallend, dass man die schmelzwürdige Schlacke aus dem kupferhaltigen Roheisen nicht, wie so nahe liegt, als Zuschlag bei der Roharbeit zu Gute macht. Nach Choubine soll dies darum nicht geschehen, weil diese Schlacke in Folge ihrer Zusammensetzung allzusehr die Bildung des kupferhaltigen Roheisens begünstige, indem sie einerseits vermöge ihrer Zusammensetzung beim Schmelzen die Hälfte des Eisenoxyduls abscheide und diese Abscheidung andererseits durch die Gegenwart des Kalks und der Bittererde vermehrt werde. Ersteres ist mit der Erfahrung nicht im Einklang, letzteres mit der Thatsache im Widerspruch, dass man ja das aus Sandstein bestehende Erz ohne Nachtheil mit einem Zuschlag von 30 Proc. Dolomit verschmilzt.

Ein Bericht von Rivot<sup>1)</sup> über die Verhüttung der Perm'schen Sandsteine nach Mittheilungen von le Play weicht in mehreren Punkten von der Darstellung Choubine's ab.

Nach ihm schlägt man beim Rohschmelzen neben Dolomit noch 25 bis 30 Proc. Rohschlacke zu und soll bei gutem Gang das kupferhaltige Roheisen nicht über 3 Proc., und die Schlacke von diesem Schmelzen, wie sie in den Vorheerd abfließt, nicht mehr als 0,003 Proc. Kupfer enthalten; nur die beim Ablassen des Kupfers mitrinnende Schlacke führe mehr Kupfer in Körnern und werde wieder mit geschmolzen. Man pflege das Kupferroheisen in einem Kupelofen (wie sie zum Umschmelzen

<sup>1)</sup> Principes généraux du traitement des Minerais Métalliques. Paris 1859. T. I. p. 86.

des Roheisens gebraucht werden) durchzusetzen und lasse es eine Stunde lang in ruhigem Fluss. Nach Ablauf dieser Zeit haben sich zwei Schichten geschieden, eine Schicht von sehr eisenhaltigem Schwarzkupfer (mit 10 bis 15 Proc. Eisen- und Kohlenstoff) und eine von etwas kupferhaltigem Roheisen. Man sticht zuerst das Schwarzkupfer ab, dann das Eisen, welches zu Nebenzwecken Verwendung findet.

Bei der Beschreibung des Garmachens giebt Rivot ferner an: „Sobald das Metall nahezu niedergeschmolzen, unterbricht man die Oxydation durch Abstellen des Windes und giebt etwas kies- (kupfer- oder schwefel-) und kieselerdehaltiges Flussmittel in den Heerd. Die diesen Kiesen anhängende Gangart dient zur Verschlackung des oxydirten Kupfers und Eisens, während sich der überschüssige Schwefel mit diesen Metallen zu Einfachschwefeleisen und Halbschwefelkupfers verbindet.“ Nach etwa drei Stunden zieht man die gebildete Schlacke ab und lässt das Gebläse an, um das Garmachen zu Ende zu führen. Nach Choubine soll der Rohstein, wie solcher mit einem Gehalt von 50 Procent Kupfer beim Verschmelzen gewisser Erze zuweilen auftritt, seiner geringen Menge wegen beim Garmachen statt Kies verwendet werden.

Die Theorie des Perm'schen Kupferprocesses ist äusserst einfach. Die Erze enthalten das Kupfer fast ganz als kohlen- und kieselsaures Salz. Kohlensaures Kupfer reducirt sich bei Gegenwart von Kohle oder in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd in der Hitze zu metallischem Kupfer; dasselbe thut kieselsaures Kupfer unter gleichen Umständen bei Gegenwart von Kalk. Diese Bedingungen wirken nun auf die Erze bei ihrem Niedergang im Schachtofen ein, es wird daher ihr ganzer Kupfergehalt reducirt, aber unvermeidlich auch ein Theil des beträchtlichen Eisengehaltes. Daraus, dass das reducirt Eisen in Roheisen übergeht, lässt sich schliessen, dass die Temperatur bedeutend über das Maass des zur Reduction des Kupfers nothwendigen hinausgeht. Uebrigens trägt die Gegenwart des metallischen Eisens wesentlich zur vollkommenen Abscheidung des Kupfers bei.

Insofern die Perm'schen Erze ausserordentlich arm und doch schmelzwürdig sind, dürfte die folgende Aufstellung von Choubine über die ökonomischen Einzelheiten von Interesse sein:

(1 Pud russ. = 16,372 Kilogr.; die Kohlen sind eigentlich nach Korob angegeben, 1 Korob-Kohle = 20 Pud = 800 Pfd. russ.; das Holz nach Cub. Sagenen, 1 Cub. Sagene = 2,1336 Cub. M.)

		Pud russ.	Kupfer- gehalt Proc.	
Geschmolzen in 6 Schacht- öfen in 40 Tagen	Dolomit . . . .	60000		Die Schlacken fliessen leicht und gaben beim Probiren auf trocknem Wege nur Spuren von Kupfer, allein bei der Mangelhaftigkeit der ange- wandten Probe auf trockenem Wege ist damit die Abwe- senheit eines höheren Ku- pfergehalts nicht erwiesen. Die per Minute dem Ofen zugeführte Windmenge war 9,64 Cubikmeter.
	Erze . . . .	18000	2,5	
Producte er- halten	Schwarzkupfer .	1470	90,0	
	kupferhaltiges Roheisen . . .	615	15,0	
	Rohstein . . .	30	50,0	
	kpfrh. Schlacke	450	0,3125	
		2565		
Verlust an Kupfer von der in den Erzen etc. enthaltenen Menge . . . . .		—	4,556	
Erz geschmolzen, per Ofen und Tag . . . . .		250		
Holzkohle, verbraucht zu obi- ger Erzmenge . . . . .		47000	—	
Verschmelzen der aus dem kupfer- haltigen Rohei- sen gewonnenen Schlacken in 6 Schachtöf. (vor dem Ausblasen derselb. für Aus- besserung) in 36 Stunden				Die Kosten der Förderung der Erze und Fracht bis zur Hütte betragen für 100 Pud 28,892 fc.; die Schmelz- kosten für ebensoviel Erz 13,372 fc.
Schlacke wie hierneben		1800	1,5	
Kupferhal- tige Roh- schlacken		1800	0,3	
		3600		
Erhaltene Producte, kupferhal- tiges Eisen . . . . .		120	27,0	
Verlust an Kupfer . . . . .		—	0,689	
Verbrauch an Holzkohle . . .		1620	—	



		Pud russ.	Kupfer- gehalt Proc.	
Schmelzen der Garschlacke im Schacht- ofen, in 42 Tagen	Garschlacken	9000	5,0	
	Kupferhaltige Rohschlack.	9000	0,3125	
		18000		
	Schwarzkpf.	450	90,0	
	Kupferhaltig.			
	Roheisen .	250	15,0	
		700		
Verlust an Kupfer . . . . .			2,277	
Holzkohle verbraucht . . . . .		7700	—	
Verschmelzen von Schlacken aus kupferhaltigem Roheisen in 1 Schachtofen und 42 Tagen	Schlacken wie hier- neben .	7500	1,5	
	Kupferhal- tige Roh- schlacken	7500	0,3125	
		15000		
	Producte: kupferhaltig. Roheis.	4500	30,0	
	Verlust an Kupfer . . . . .	—	0,708	
	Verbrauch an Holzkohle . .	6000	—	
Verschmelzen von kupferhaltigem Roheis. im Gar- beerd in 10 Tag.	kupferhalti- ges Roheisen	300	15,00	Die Kosten beliefen sich für 100 Pud auf 11,80 fc.
	Schwarz- kupfer- . .	44	90,00	
	Schlacke .	345	1,50	
	Producte . . . . .		1,00	
	Verlust an Kupfer . . . . .			
	Verbrauch an Holzkohle . . .	135		
Verschmelzen des kupferhaltigen Roheisens i. Gar- beerd in 10 Tag.	kupferhalti- ges Roh- eisen . .	300	30,00	Dieses kupferhaltige Roh- eisen ist dasjenige, welches in der vierten Abtheilung von oben erhalten wird.
	Schwarz- kupfer- . .	95	90,0	
	Schlacken .	260	1,5	
	Producte . . . . .		0,666	
	Verlust an Kupfer . . . . .			

	Pud russ.	Kupfer- gehalt Proc.		
Garmachen im } Schwarz- Heerd in 13½ Tag. } kupfer . .	2625	90,0	Nach Choubine ist es billiger, das Kupfer im Spleissofen bei Holz, als im Garheerd bei Kohlen gar zu machen. Denn man verbraucht zu 100 Pud beim Garmachen ⅓ C. Sagenes Holz, welche 25 Pud Kohle entsprechen, während man beim Hammergarmachen, obwohl das Kupfer dann leichter schmilzt, 70 Pud Holzkohle braucht.	
Producte . . .	Garkupfer .	2360		97,5
	Garschlacke	550		5,0
	Gekrätze .	2,5		95,0
	Heerd, kupferhaltiger	13		3,8
Verlust an Kupfer . . . . .		1,3		
Verbrauch an Holz, in Cubikmeter . . . . .	(19,73)			
Hammergarmach. des Garkupfers im Garheerd in 10 Tagen	Garkupfer	1250	97,5	Kosten des Hammergarmachens von 100 Pud = 19,60 fc.
Producte . . . .	Garkupferbarren .	1216,3	99,5	
	Gekrätze .	(5 Pfd.)	99,5	
	Schlacken	41,3	5,0	
Verlust an Kupfer . . . . .	—	0,126		
Verbrauch an Holzkohle . . .	875	—		

Auch die übrigen Hütten des Ural, so die zu Nischnetagilsk und die von Bogoslowsk, verschmelzen aus kiesigen und ockrigen gemischte Erze. An dem letzteren Orte brechen die kiesigen (Kupferkies, Kupferglanz) mit Kalk, die ockrigen (Malachit etc.) mit Quarz. Nach Maassgabe dieser Beschaffenheit gattirt, und der Roharbeit im Schachtöfen unterworfen, geben sie einen Rohstein, der (nach vorhergegangener Röstung) in einem Flammofen (Spleissofen) vor dem Gebläse umgeschmolzen und gleich auf Garkupfer verarbeitet und garm gemacht wird.

### 7. Das Kernrösten zu Agordo.

Das „Kernrösten“ beruht auf der Beobachtung, dass wenn man arme etwa 1 bis 2 Proc. Kupfer haltende Schwefelkiese in faustgrossen Stücken röstet, eine ungleiche Vertheilung des Kupfers Platz greift; es bildet sich ein „Kern“ aus Schwefel, Eisen und Kupfer, in welchem dieses letztere Metall sich zum bei weitem grössten Theil anhäuft, umgeben von einer porösen Schale von Eisenoxyd, welches nur noch wenig Kupfer, höchstens 1 Proc. als Vitriol, enthält. Von dieser Anreicherung lässt sich prak-

tisch Nutzen ziehen, indem der kupferreiche Kern und die kupferarme Schale sich ohne Schwierigkeit von einander trennen lassen, was in der Ausübung von Hand geschieht.

Die Praxis der Ausbeutung geringhaltiger Erze durch das Kernrösten ist sehr alten Datums; sie ist heut zu Tage noch in Norwegen, zu Mühlbach in Tyrol, und zu Agordo in den Alpen des venetianischen Gebiets im Gang; an diesem letztern Ort, wo sie 1692 ein Preusse Namens Weyberg einführte und schon Swedenborg <sup>1)</sup> 1734 beschrieb, ist sie im grössten Maassstab und am besten im Betriebe. Der Verfasser verdankt dem Director der dortigen Hütten, Lürzer, sehr interessante Mittheilungen und Abbildungen über die fortschreitende Entwicklung der Kerne und einige andere Punkte des Betriebes, welche im Folgenden aus anderen Quellen, insbesondere aus N. Hatson's <sup>2)</sup>, theilweise auch aus G. Werther's <sup>3)</sup> Beschreibung der Kupfergewinnung zu Agordo ergänzt sind.

Die zu Agordo verhütteten Erze finden sich nesterweise in sehr grossen Massen in einem Schiefer des ältesten Flötzgebirgs, in Gestalt von messinggelben, derben Kiesen von körnigen stahlartigem Bruch, die zwar dem Ansehen nach frei von Bergart erscheinen aber sehr fein eingesprengten Quarz enthalten. Sie ergaben

Kupfer . . . . .	1,60
Eisen . . . . .	43,15
Schwefel . . . . .	50,25
Quarz . . . . .	5,00
	<hr/>
	100,00

Der Kupfergehalt, der nach Lürzer im Durchschnitt etwas höher, nämlich 2 Proc. ist, schwankt ungewöhnlich, indem er zuweilen gänzlich fehlt und wieder die Höhe von 25 Proc. erreicht. Nach Lürzer sind diese Erze als ein inniges Gemenge von Schwefelkies, Magnetkies und Kupferkies in wechselnden Mengen zu betrachten, aber sie führen auch etwas Zinkblende, hier und da Bleiglanz, besonders auch Arsen und Antimon ( $2\frac{1}{2}$  Proc.), während andererseits das Vorkommen von Kobalt in den aus den Schalen gewonnenen Vitriollösungen, sowie des Zinns im erzeugten Kupfer, das Vorhandensein von Verbindungen auch dieser beiden Metalle nachweist.

Die in faustgrossen Stücken zerschlagenen Erze werden in fünf Gattungen gesondert: 1. in unhaltige Schwefelkiese, die man wegstürzt, 2. in arme Erze unter  $1\frac{1}{2}$  Proc. Kupfer, 3. in gute mit  $1\frac{1}{2}$  bis 4 Proc. 4. in reiche von 4 bis 8 Proc. Kupfer und mehr; endlich 5. in bleiglanzhaltige. Man erhält von 100 Thle. 51,6 Proc. arme, 46,1 Proc. gute und nur 2,2 Proc. reiche Erze.

<sup>1)</sup> Regnum subterraneum, sive minerale de Cupro, 1734. p. 144.

<sup>2)</sup> Haton, sur les Etablissements d'Agordo (Haute Vénétie) in Annal. d. Min. [6.] T. VIII, p. 416. — <sup>3)</sup> Erdm. Journ. pr. Chem. T. LVIII, p. 321.

Die guten und armen Erze allein unterwirft man — in Haufen oder in Stadeln — dem Kernrösten. Die reichen Erze werden beim Verschmelzen der Kerne unmittelbar zugesetzt.

Die Haufen sind abgestutzte Pyramiden von länglich viereckiger Grundfläche, am Fuss 6 Meter, oben 2,5 Meter dick bei unbestimmter Länge und fassen durchschnittlich über 200,000 Kilogr. rohes Erz. Vor der Errichtung dieser Haufen gräbt man den Boden auf 1,3 Meter aus und füllt diese Vertiefung mit ausgelaugten Schalen aus. In der Richtung der Länge theilt man den Haufen durch 4 oder 5 in Abständen eingeschaltete geneigte Zwischenlagen von Schliech in Abtheilungen, um dem Durchgang der Luft von der Seite entgegenzuwirken. Von aussen überzieht man das Ganze mit einer 12 bis 15 Decimeter starken Schicht von ausgewaschenen Schalen. Am Boden gegen die Ecken des Haufens legt man beim Aufschichten Holzblöcke ein, die man nachher zurückzieht, um die so geformten Höhlungen mit Spänen und kleinem Holz zum Anzünden auszufüllen, welches nunmehr erfolgt.

Nach einigen Stunden ist das Holz abgebrannt, und die Erze haben Feuer gefangen. Man verschliesst alsdann die Zündlöcher und lässt das Feuer sich allmählig durch den ganzen Haufen verbreiten, was auf Kosten des Schwefels der Erze ohne weitere Dazwischenkunft von Brennstoff geschieht, aber eine Reihe von Monaten in Anspruch nimmt. Ein Theil des Schwefels verbrennt, ein anderer Theil sublimirt und verdichtet sich an der kälteren Oberfläche des Haufens. Wenn auch diese heisser wird, nach 5 bis 6 Wochen, so beginnt der Schwefel dort zu schmelzen und kann gesammelt werden. Zu dem Ende macht man da, wo sich der meiste Schwefel zeigt, halbrunde Vertiefungen etwa  $\frac{1}{4}$  Meter weit, aus denen man ihn täglich mit Löffeln ausschöpft und in Holzformen zu Stangen giesst. Nach einiger Zeit beginnt die Sammlung des Schwefels zu stocken, wegen Zusammenbacken der Wände der Sammelbecken, die man ausbricht und frisch macht. Der so gewonnene Schwefel beträgt nicht mehr als 0,2 Proc. des Erzes oder 0,4 ihres Schwefelgehaltes, was immerhin 4000 Kilogr. bei einem Haufen obiger Grösse entspricht.

Nach 8 bis 10 Monaten, d. h. wenn die Entwicklung der schwefeligen Säure gänzlich aufhört, ist der Haufen gar und wird nach einem weiteren Monat Abkühlung auseinander geworfen und zur Handscheidung der Kerne abgeliefert.

Seit 1853 sind die Steirischen Stadeln Fig. 112, 113 und 114 von Lürzer eingeführt und haben sich weit besser als die Haufen bewährt. Sie bestehen nach dieser von Haton entnommenen Abbildung aus einem langen, oben offenen durch ein Bretterdach vor dem Regen geschützten Mauerviereck. Der Boden dieses Vierecks ist nicht eben, sondern aus sehr flachen vierseitigen Pyramiden zusammengesetzt, deren Seiten *ddd* in der Spitze *b* zusammenlaufen; auf diese Weise wird der im Innern des Stadels verdichtete Schwefel den Rinnen *cc* zugeführt, die ihn nach aussen in die Gruben *d* leiten. So wie hier durch Rinnen am Boden für die Ab-

leitung des Schwefels gesorgt ist, so ist dies in ähnlicher Weise durch die Mauereinschnitte *ee* mit den zugehörigen Canälen in den Mauern für die

Fig. 112.

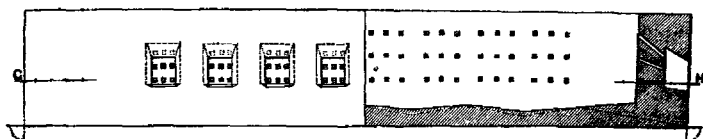


Fig. 113.

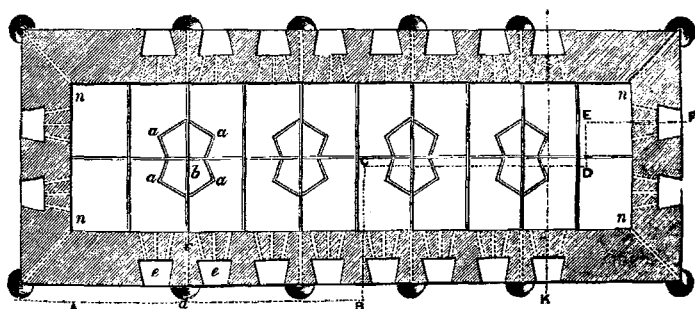
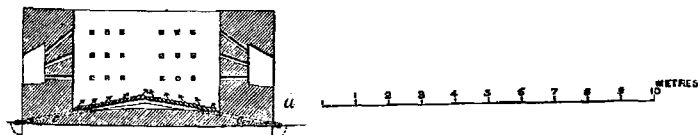


Fig. 114.



oberen Regionen des Ofens der Fall. Ausser der Ableitung des Schwefels<sup>1)</sup> vermitteln diese Canäle auch den Zugang der atmosphärischen Luft zur Unterhaltung des Röstprocesses. Die Canäle *nnnn* an den vier Ecken dienen zum Anzünden der Erze.

Beim Beschicken der Stadel beginnt man damit, das erforderliche Holz in den 4 Ecken zum Anzünden zu legen und die verschiedenen Rinnen mit flachen Kieselsteinen zu überdecken. Alsdann baut man auf die Höhepunkte *d* der Boden-Abtheilungen eine Art Kamin von Erzstücken mit einem Mörtel aus Schliech und Wasser, aber lückig, so dass die innere Seite frei mit der Aussenseite communicirt und eine möglichst gleiche Vertheilung der von aussen zutretenden Luft gesichert ist. Man füllt

<sup>1)</sup> Der Schwefel wird zuerst vom Boden des Stadel, später allmählig in den oberen Schichten ausgetrieben. Gegen Ende sammelt man noch Schwefel in Vertiefungen der Kieseldecke ganz wie bei dem Haufen. Der rohe gesammelte Schwefel muss in eisernen Kesseln 3 Ctr. auf einmal geschmolzen und längere Zeit zum Absetzen der Unreinigkeiten flüssig erhalten werden, worauf er in Formen ausgegossen wird. Der gereinigte Schwefel beträgt 1,1 Proc. des Erzes oder 2,2 Proc. ihres Schwefelgehaltes.

nunmehr den ganzen Raum zwischen Kaminen und Mauern mit dem Erz in Stücken aus, aber mit der Vorsicht, dass Schichten von gröberen und kleineren Stücken abwechseln und von Zeit zu Zeit eine Zwischenlage von kleinem Holz angebracht ist, um das Feuer rascher zu verbreiten. Es bleibt nach diesen Vorbereitungen nur noch übrig, die eine Seitenmauer wieder aufzubauen, die man zum Behuf des Ausfahrens der vorhergehenden Beschickung theilweise abträgt, worauf man anzündet. Ein Stadel, dessen Länge übrigens willkürlich ist, fasst in der Regel über 300,000 Kilogr. Erz, dessen Röstung 5 bis 6 Monate erfordert.

Das aus dem Stadel nach vollendeter Röstung und Abkühlung ausgefahrene Erz wird durch Kinder von Hand geschieden, d. h. die Erzstücke zerschlagen und die Kerne (tazzoni) von der Schale getrennt. Es muss mit Aufmerksamkeit geschehen, denn das Kupfer jedes Kernes, welcher in den Schalen bleibt, geht vollständig zu Verlust; umgekehrt ist es ebenso von Wichtigkeit keine Schalen bei den Kernen zu lassen, weil sie unnütz die Schmelzkosten vermehren. Man erhält bei richtigem Verfahren 13 Proc. Kerne<sup>1)</sup> und 87 Proc. Schalen. Von den Kernen sind 89 Proc. reich und nur 11 Proc. arm; der Kupfergehalt dieser verschiedenen Scheideproducte wird angegeben, der

guten Kerne zu	. . .	5,02 Proc.
armen „ „	. . .	3,45 „
Schalen „ „	. . .	0,7 „ (berechnet)

Der Verbrauch an Holz ist 0,918 Cubikfuss auf die Tonne; die Bedienung der Röstöfen erfordert 7 Mann, welche Stückzahlung erhalten, und 121 Scheidejungen, die täglich jeder 1 Ctr. liefern müssen.

Nach D. Forbes erhält man in Norwegen, wo man Erze von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proc. Kupfer verröstet, Kerne von 7 bis 15 Proc. Kupfergehalt.

Der Verlust auf 100 Theile Kupfer in allen Operationen zusammen, berechnet sich in Agordo auf 7,214 $\frac{1}{2}$  Proc. oder  $\frac{1}{14}$  des Gehaltes.

Die Veränderungen, welche in einem Erzstücke nach und nach während des Röstens vor sich gehen, sind sehr sorgfältig von Lürzer studirt worden. Er unterscheidet wesentlich vier verschiedene Stufen:

Erste Stufe. Wenn man ein Stück Erz nach der ersten Woche aufschlägt, so zeigt der Bruch zwischen dem unveränderten Erz im Innern und einer braunrothen Hülle aussen, eine dünne mehr oder weniger zusammenhängende Schicht, welches in Glanz, in Ansehen und im höheren Kupfergehalt von dem unveränderten Kies abweichend, sehr dem Kupferkies ähnelt. Die Fig. 115 stellt eine Probe vom achten, Fig. 116 vom zehnten Tag dar.

<sup>1)</sup> Petherick versichert als Augenzeuge, dass in einem spanischen Hüttenwerk grosse Quantitäten von kupferhaltigen Kiesen gewonnen und geröstet werden um Vitriol zu machen. Man lauge die ungeschiedenen gerösteten Erze aus und stürze nachher die Kerne sammt Schalen über die Halde. Allerdings sind die Kerne der dem Verfasser zu Gesicht gekommenen Proben von jener spanischen Hütte etwas klein.

Zweite Stufe. Zwischen dem Rest des unveränderten Erzes in der Mitte und der braunen Hülle beobachtet man zu diesem Zeitpunkt

Fig. 115.

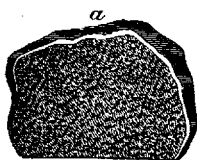
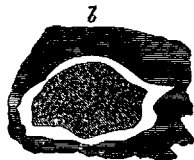


Fig. 116.



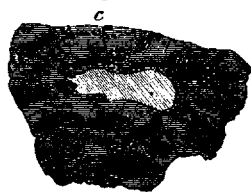
— etwa die Mitte der Röstung — nunmehr dreierlei aufeinanderfolgende Schichten: zunächst um das unveränderte Erz dieselbe Schicht, die sich schon in der ersten Stufe bildet, dann eine Schicht von

höherem Glanz und röthlicher Farbe, dem Buntkupfererz ähnlich, endlich eine metallglänzende Schicht, deren Farbe von dem des Kupferindigs (Cu S) bis zu dem des Glaserzes wechselt. Der Kupfergehalt nimmt durch alle diese Schichten, selbst innerhalb der äusseren rothbraunen, fortwährend nach innen zu. Zerschlägt man ein Stück Erz in diesem Zustande der Röstung, so sieht man, so lange es inwendig heiss ist, den Kern mit einem Strahlenring von lebhaft rother Farbe umgeben, der aber alsbald verschwindet. Diese Strahlen bezeichnen nach Lürzer den Weg, welchen die im Innern entwickelten Gase nach Aussen nehmen. In der

dritten Stufe gegen Ende der Röstung ist das unveränderte Erz im Innern gänzlich verschwunden, aber in der inzwischen viel stärker gewordenen Schale sind immer noch concentrische Schichtungen und rothe, blaue oder gelbe Punkte unterscheidbar. Mit der

vierten Stufe ist der ganze Röstprocess zum Abschluss gekommen und der Bruch der Erzstücke ist wie Fig. 117 d. h.

Fig. 117.



es zeigt sich in der Mitte ein Kern vom Ansehen des Kupferglaserzes oder mehr noch eines reichen Kupfersteins, umgeben von einer rothbraunen Schale, welche nur höchst selten noch Verschiedenheiten in ihrer Masse wahrnehmen lässt.

Treibt man die Röstung über diese vierte Stufe hinaus, so tritt reducirtes Kupfer in den Röstproducten auf. Sehr häufig besonders bei dickeren Erzstücken finden sich 2 oder mehr Kerne in einem Stück. In der Münze zu Wien hat man einen Kern (a) und den innern, an Kupfer reichen Theil der Schale (b) untersucht, beide von reicheren Erzen:

a. reiner Kern

Kupfer . . . . .	41,64
Eisen . . . . .	28,76
Schwefel . . . . .	29,28
Gangart . . . . .	0,08
Verlust . . . . .	0,24
	<hr/> 100,00

b. innere Schale

Kupfer . . . . .	3,31
Kupferoxyd . . . . .	1,58
Eisenoxydul . . . . .	0,10
Eisenoxyd . . . . .	85,70
Schwefel . . . . .	0,92
Schwefelsäure . . . . .	2,50
Glühverlust (Wasser?) . . .	3,04
Gangart . . . . .	2,85
	<hr/> 100,00

Die Erklärung der Erscheinungen des Kernröstens in ihrem Zusammenhang ist ausser von Lürzer auch von Plattner und Kersten versucht worden. Ihre Betrachtungen sind jedoch mehr darauf gerichtet, das Zerfallen des Erzes beim Rösten in Eisenoxyd und eine Art Stein an sich, als die Wanderung des Kupfers und die daraus folgende Concentration auf so kleinen Umfang in der Mitte zu erklären. Auch die Verweisung auf den angeblich ziemlich analogen Fall des Cementstahls trägt zum Verständniss nichts bei, weil die Cementation des Eisens im Ganzen kaum weniger dunkel ist als das Kernrösten. Nach Plattner zersetzt sich anfangs das Erz, indem sich Eisen oxydirt und Halbschwefelkupfer zurückbleibt. Dieses Halbschwefelkupfer, vor der Oxydation geschützt durch die Schwefeldämpfe, die sich von innen heraus entwickeln und in Umgebung von Körpern wie Eisen, Schwefel und schweflige Säure, die mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, ist zu gleicher Zeit der vollen Einwirkung der höheren Temperatur ausgesetzt, welche die Oxydation dieser Körper erzeugt. Unter dem Einfluss dieser Hitze schmilzt das Halbschwefelkupfer und verbindet sich im flüssigen Zustande mit dem noch unzersetzten Schwefeleisen und Einfach-Schwefelkupfer zu einer kupferreicheren Verbindung als das Erz.

Werther's Erklärung ist im Gegentheil gerade auf die Wanderung des Kupfers von aussen nach innen gerichtet. Er erinnert daran, dass in den Erzstücken die Hitze und Oxydation natürlich immer von aussen nach innen geht und das Schwefeleisen weit über das Schwefelkupfer vorwiegt. Bei der grösseren Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff wird sich dieses vorzugsweise oxydiren, während das Kupfer an Schwefel gebunden bleibt, mit noch unverändertem Schwefeleisen durch die einwirkende Hitze zum Schmelzen kommt und durch die Oxydkruste „durchsickert.“ Im Kern angelangt, wo keine Oxydation statt hat, ist die Temperatur nicht mehr hoch genug, und das kupferreiche Schwefelmetall erstarrt darin. — Nach dieser Erklärung liesse sich eine Ansammlung der kupferreichen Schwefelverbindung nach unten, an den Stellen auf welchen das Erzstück aufliegt, als Wirkung der Schwerkraft begreifen. Bei von allen Seiten freiliegenden Erzstücken sollte man indessen eher eine gleichmässige Verbreitung der geschmolzenen kupferreichen Schwefelverbindung durch die ganze Dicke der porösen Oxydschicht, als eine einseitige Ansammlung im Innern erwarten.

Das Silber, wenn solches vorhanden, nimmt beim Kernrösten den umgekehrten Weg und concentrirt sich in der Schale. Ja David Forbes hat Erzstücke aussen mit einem dünnen schönen Ueberzug von Silber beobachtet, wie galvanisch versilbert.

Die Behandlung der gerösteten Erze nach der Scheidung ist für die beiden Producte derselben eine sehr verschiedene. Durch Auslaugen der Schalen mit Wasser zieht man den Kupfervitriol aus und fällt das Kupfer als Cementkupfer. Die starken Laugen geben auf diese Weise einen Niederschlag von ungefähr 50 Proc. „Grassure“ genannt,



die schwächeren einen Niederschlag von beiläufig 25 Proc., die „*Brunini*.“ Das gewonnene Cementkupfer beiderlei Art wird mit den ohne Weiteres schmelzwürdigen Kernen (*Tazzoni*) gattirt und auf die gewöhnliche Weise auf Kupfer verarbeitet. Die ausgelaugten Schalen sind durch das Auslaugen nur unvollständig entkupfert; sie werden daher zur Herstellung der Sohle und Bedeckung der frischen Rösthaufen verwendet, wodurch unter dem Einfluss der durch sie streichenden Dämpfe von Schwefel- und schwefliger Säure ein weiterer Antheil ihres Kupfergehaltes in Vitriol verwandelt wird, den man durch ein zweites Auslaugen wie das erste- mal zu Gute macht.

## II. Verhüttung der Erze in Flammöfen.

### 1. In Wales übliche Methode.

#### Art der Erze.

Die Erze der einzelnen Gruben unterscheiden sich zwar durch bestimmte Charaktere von einander, allein diese Charaktere wechseln mehr oder weniger mit der Tiefe, in welchen diese Erze vorkommen. In den Gruben von St. Juste- und St. Ives-District pflegen die Erze ziemlich beständig mit Kupferglanz, sowie mit Eisenerzen (zuweilen Eisenglanz) mit Jaspis, seltener mit Wismuth begleitet zu sein. Dieselbe Beimengung von Eisenoxyderzen ist bemerkenswerth bei der wichtigen Gruppe von Gruben, welche an den Flanken des Granits zwischen Camborne und Redruth, Dolcoath, Tincroft, Cook's Kitchen und Carn Brea vorkommt. Zuweilen findet sich Kupferglanz in Gängen, während der Kupferkies gänzlich fehlt, oder jener findet sich in den oberen, dieser in den unteren Teufen, oder endlich findet sich in gleicher Teufe jener in dem einen, dieser in dem andern Gang, wie z. B. in den benachbarten Gängen von Botallack Crown und in den Wheale Cock, dem Levant-Gang und North-Gang.

Bei weitem die häufigsten Begleiter des Kupfererzes sind Eisenkies und Quarz; jener vorzugsweise in den mächtigeren Gängen. Kohlen-saurer Kalk und Schwerspath sind selten, nur hier und da als Auskleidung von Drusen; der letztere findet sich bis dahin nur in den United mines und einiger Gruben des Liskeard-Districts. Chlorit (*peach*) kommt als Ausfüllung der meisten Gänge zuweilen in grosser Masse vor, und sehr gewöhnlich als Begleiter des besten Kupferkieses vom höchsten Kupfergehalt. Mit diesem Chlorit, sowie mit einigen der anderen Begleiter des Kupfererzes findet sich mit demselben sehr häufig Zinnstein, und zwar zuweilen so zertheilt und gemengt mit dem Kupfererz, dass es höchst schwierig wird, ihn durch Handscheidung auszuhalten. Auch der Flussspath ist eine der gewöhnlicheren Gangarten, wenigstens in einigen Gru-

ben, besonders in der Nachbarschaft des Granits, so in South Frances, Basset und Buller, Kelly Bray, Gunnislake und Bedford united. Spath-eisenstein gehört ebenfalls noch zu den häufigeren Gangarten, welche mit dem Kupferkies, besonders in den Devon Consols- und den Tavistock-Gruben vorkommen. Bleiglanz und Zinkblende, wenn auch gerade keine seltenen Vorkommnisse, gehören nicht zu den charakteristischen Beimengungen dieser Grube. Unter den seltenen Begleitern ist Wolfram zu erwähnen, welcher in vereinzelt, krystallinischen Stücken in den Erzen der Gruben von St. Day, United, Holmbush, Hingston Down und Gunnislake vorkommt.

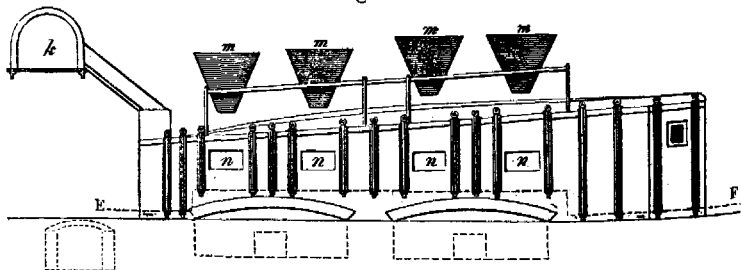
Bei Gängen von gleichen Verhältnissen ist die Gruppierung der Erze oft auffallend ähnlich. Dies ist unter anderm der Fall in den Gängen von Phoenix und South Frances, welche beide in grosser Tiefe im Granit anstehen.

### Verhüttung der Erze.

Die in Wales übliche Kupferarbeit besteht aus wenigstens sechs, oft aber mehr verschiedenen Operationen, welche man ohne Ausnahme in Flammöfen — theils Röst-, theils Schmelzöfen — ausführt; sie werden mit einem Gemisch von Sand und Backkohle in der oben Seite 101 (vergl. auch S. 113) beschriebenen Weise geheizt. Der Process unterliegt in verschiedenen Hütten manchen, aber im Ganzen unbedeutenden Abänderungen. In der einfachsten Form, welche hier voranstehen mag, betreibt man ihn in den Hütten von Hafod bei Swansea.

**Die Oefen.** Die Calciniröfen (Fig. 118 bis 125), worin bei sehr hohen Temperaturen gearbeitet wird, sind in Gestalt eines Rechtecks, im Innern mit feuerfesten Steinen, auswendig mit Ziegelsteinen aufgemauert.

Fig. 118.



Die Feuerung befindet sich an einer der schmalen Seiten; *a* ist der Aschenfall, welcher von oben mit drei Eisenstäben geschlossen ist, wovon die zwei obersten zur Auflage der Roststäbe, der untere, tiefer gelegene zum Auflegen der Gezähe beim Aufbrechen des Feuers dient (S. 101); *f* ist die Feuerbrücke; *g* ein Gewölbe, welches dazu bestimmt ist, die in

der Nähe der Feuerbrücke gelegenen Erze vor Ueberhitzung zu schützen. Die vier viereckigen Oeffnungen *h h h h* im Deckengewölbe des Ofens die-

Fig. 119.

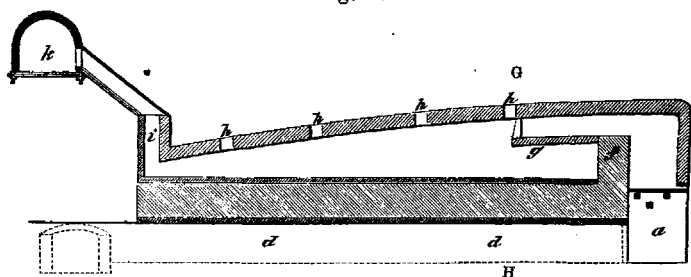
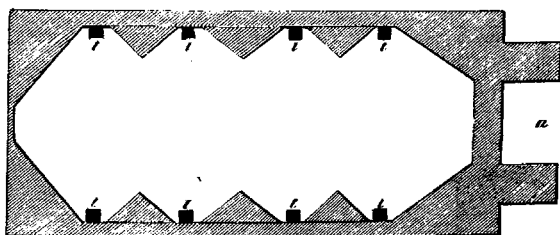


Fig. 120.



nen zum Herabstürzen des Erzes in den Ofen durch die Rümpe von Eisenblech *m m m m*, welche in einem eisernen Gerüst aufgehängt sind. Diese Oeffnungen werden inzwischen mit einer Thonplatte geschlossen. Die Sohle des Ofens ist eben und flach, an jeder der beiden Längsseiten sind vier Oeffnungen *l l l l*, von wo aus man das gargeröstete Erz in die Gewölbe unter den Ofen krückt. Vor jeder dieser, während der Arbeit ebenfalls mit Thonplatten geschlossenen Oeffnungen *l* ist eine Arbeitsöffnung *n* zum Bearbeiten und Umrühren der Erze. Damit sich diese nicht an für das Gezähe unzugänglichen Stellen anhäufen können, d. i. zwischen den Arbeitsöffnungen, so sind daselbst stumpfwinklige Ausladungen der innern Mauer vorgesehen. An der der Feuerung entgegengesetzten schmalen Seite befindet sich ein Fuchs *i*; er verbindet den Ofen mit dem auf Eisenstäben ruhenden Canal *k*, welcher einer Anzahl Ofen gemeinschaftlich ist, und nach einer hohen Esse führt. Unter der Sohle des Ofens sind vier gewölbte Kammern *b b b b*, Fig. 122 u. 123, welche mit den über ihnen befindlichen Oeffnungen *l l* correspondiren; ebenso nach abwärts mit den Canälen *d d* durch die Oeffnungen *c c*, welche ihrerseits wieder mit dem Canal *e* und durch diesen mit der Esse in Verbindung stehen. Der Zweck dieser Einrichtung ist der, die schwefeligen Dämpfe, welche sich aus dem herabgestürzten Erz noch etliche Zeit fortentwickeln, zum Schutz der Arbeiter abzuleiten. Aus Fig. 121 ersieht man, wie die stehende Rüstung Fig. 118, 124 u. 125, durch die horizontalen auf dem Ofengewölbe liegenden Eisen-

stäben verbunden ist. Einige dieser Stäbe gehen von Seite zu Seite durch, andere sind nur einige Zoll weit in die Mauer eingelassen. Die Arbeits-

Fig. 121.

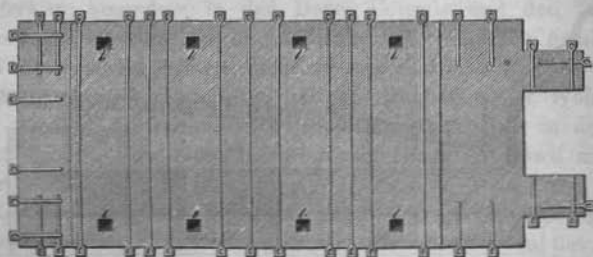


Fig. 122.

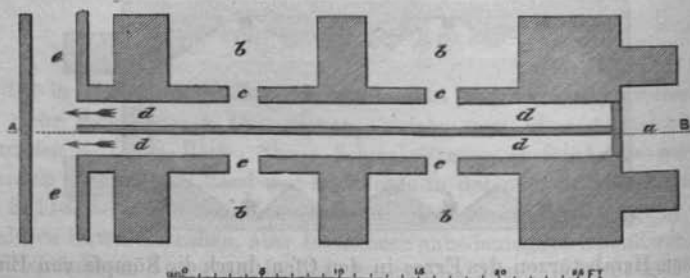


Fig. 123.

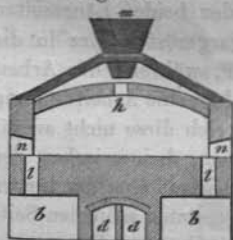


Fig. 124.

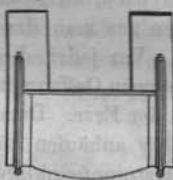


Fig. 125.

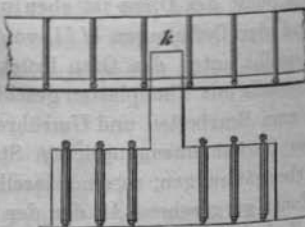
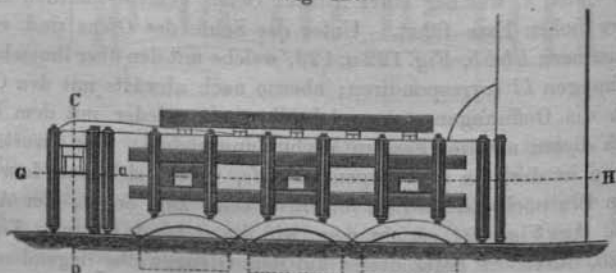


Fig. 126.



öffnungen *nnn* müssen mit gusseisernen Rahmen, und nach oben sich öffnenden Klapphüren versehen sein.

Fig. 127.

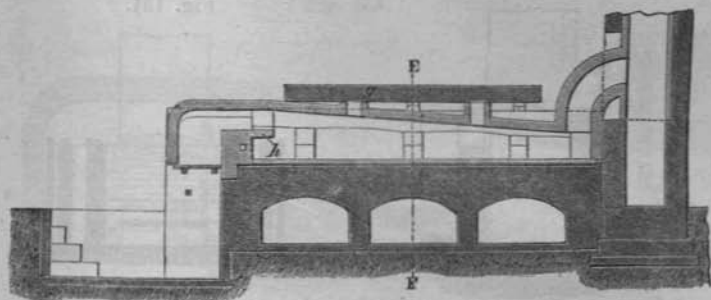


Fig. 128.

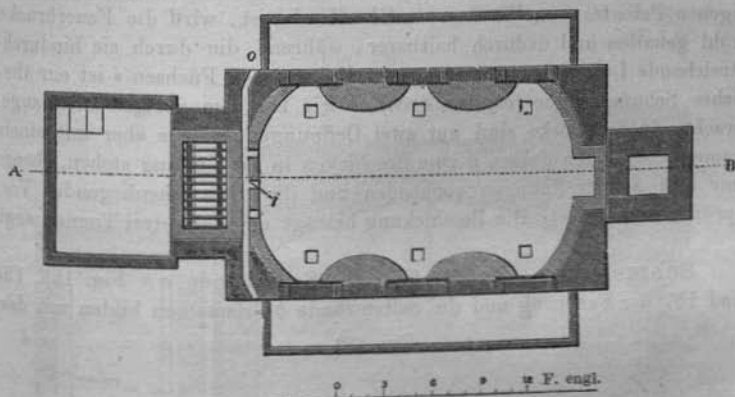
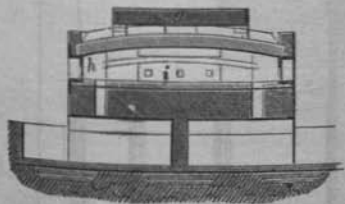


Fig. 129.



Oefen dieser abgebildeten Art sind grösser als gewöhnlich, und fassen eine Beschickung von 7 Tonnen engl.

Die Abbildungen Fig. 126 bis 131 eines Röstofens gewöhnlicher Grösse (auch des Schmelzofens Fig. 131 ff.) sind einer Zeichnung entnommen, welche John Keates für dieses Werk zur Disposition zu stellen die Güte hatte.

Die Einrichtung ist im Ganzen, bis auf folgende Abänderungen, dieselbe, wie die des vorigen Ofens, so dass es genügt, nur die Abweichungen im Einzelnen hervorzuheben. Durch die Länge der Feuerbrücke, also durch die Quere des Ofens, geht der an beiden Enden offene Canal *o*, welcher

durch drei kurze Füchse *ii* mit dem Inneren communicirt. Er dient, um einen secundären Luftstrom dicht hinter der Feuerbrücke einzulassen.

Fig. 130.

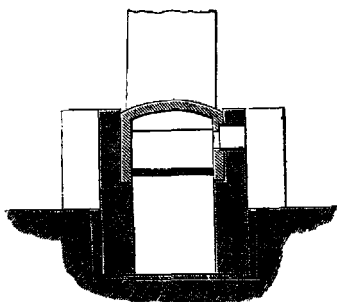
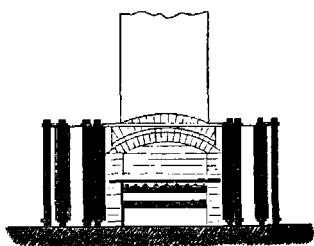


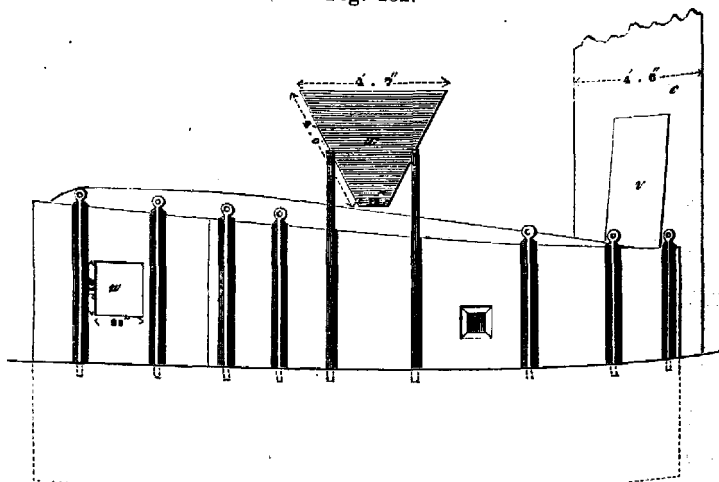
Fig. 131.



Durch diese hohle Feuerbrücke, welche seit 1812 der Gegenstand eines eigenen Patentes von W. Evetts Sheffield ist, wird die Feuerbrücke kühl gehalten und dadurch haltbarer, während die durch sie hindurchstreichende Luft sich etwas erwärmt. Ueber jenen Füchsen *i* ist ein ähnliches Schutzgewölbe (*curtain arch*) *h* wie bei dem vorigen Ofen angebracht. In der Decke sind nur zwei Oeffnungen, welche aber mit einem gemeinschaftlichen Kasten *g* zum Beschicken in Verbindung stehen, ebenso nur drei Arbeitsöffnungen vorhanden und die dazwischenliegenden Vorsprünge abgerundet. Die Beschickung beträgt ungefähr drei Tonnen engl.

**Schmelzöfen** (Fig. 132 ff.). Die Seitenwände *aa* Fig. 136, 133 und 137 der Feuerung und die Seitenwände *bb* derselben bilden mit dem

Fig. 132.



Gewölbe *oo* einen abgeschlossenen Raum, welcher sich vom Aschenfall *m* bis zum entgegengesetzten Ende des Ofens erstreckt. Ueber jenem Gewölbe *oo* ist eine flache Plattform von Mauerwerk zur Aufnahme des

Fig. 133.

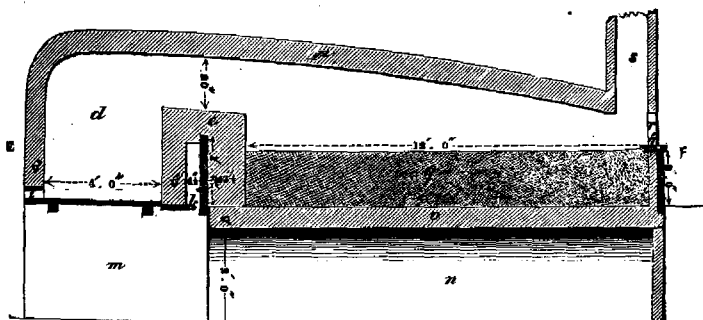
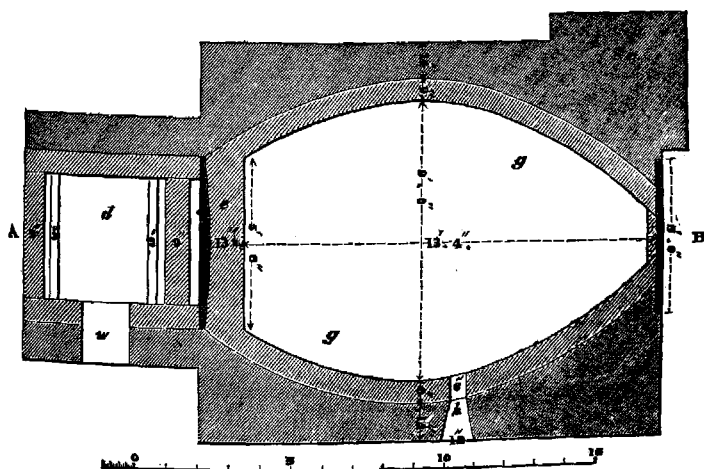


Fig. 134.



Herd *g*, Fig. 133, welcher die Form *gg* des Grundrisses Fig. 134 besitzt; er ist von Mauern begrenzt, welche bis zu den Widerlagern des Deckengewölbes *p* senkrecht gehen. Der so gebildete eiförmige Raum, welcher sich der Länge nach von der Feuerbrücke bis zum Kamin erstreckt, wird auf eine ziemliche Tiefe mit einem eigenen feuerfesten Sand ausgeschlagen, von welchem Seite 243 die Rede war. Die

Oberfläche dieses Sandbettes oder Herdes  $q$  bildet eine seichte, nach allen Seiten nach der Stichöffnung  $h$ , Fig. 134, abfallende Vertiefung

Fig. 135.

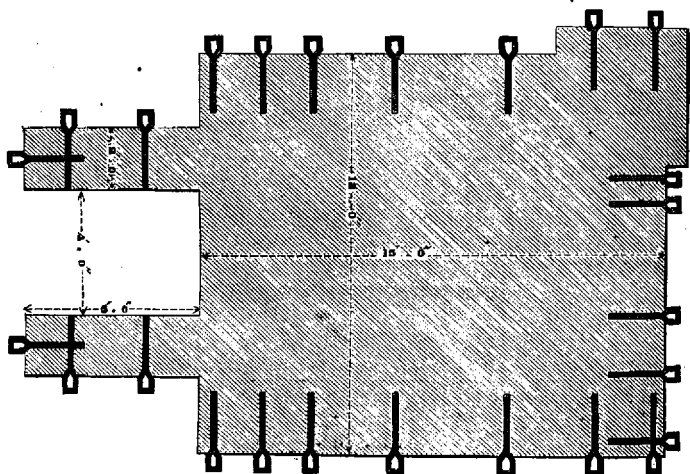
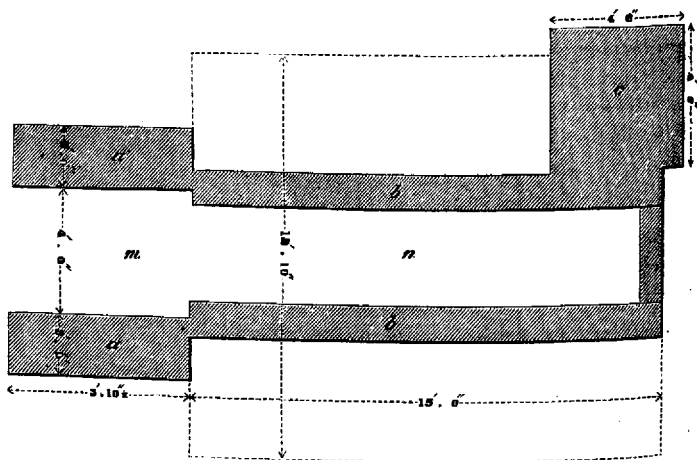


Fig. 136.

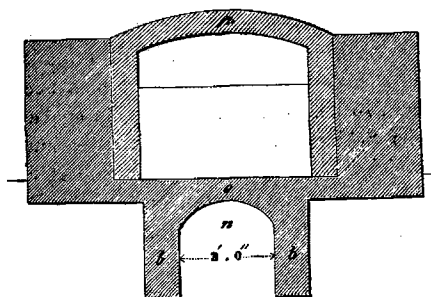


zum Abstechen des Steins aus dem Ofen. Bei den Schmelzöfen ist die Feuerung, wie man sieht, verhältnissmässig bedeutend grösser als bei den Röstöfen. Die Feuerbrücke ist hohl, nach dem Aschenfall hin offen, und die nach dem Herd  $q$  hingekehrte Seite durch die Eisenplatte  $k$  gestützt. Die Oeffnung  $w$  an der Langseite des Ofens ist das Schürloch;



es hat keine Thür, wird aber mit Kohle voll erhalten. Wie bei den Flammöfen gewöhnlich, so ist auch hier dicht über dem Rost eine durch eine eiserne

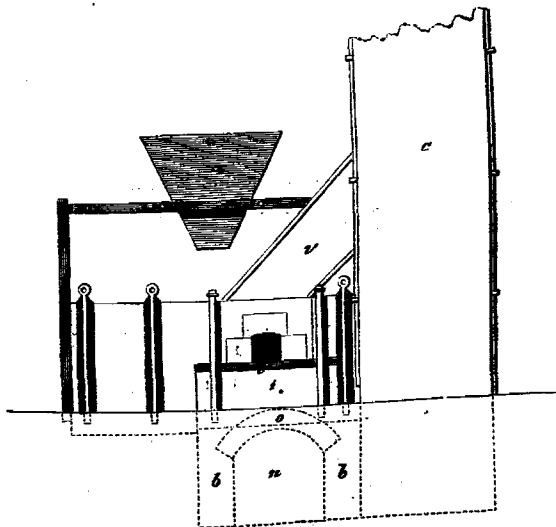
Fig. 137.



Querschiene gebildete Oeffnung *l*. Eine ähnliche Eisenschiene trägt die dem Rost zugekehrte Mauer der Feuerbrücke bei *k*. Der Rumpf bei *x* über dem Deckengewölbe und die demselben entsprechende viereckige Oeffnung darin, dienen zum Eintragen der Beschickung mit Erz; nur die dazu gehörigen

Schlackenbrocken werden durch *r*, Fig. 138, eingelegt. Durch dieselbe Oeffnung wird die Beschickung umgerührt und die Schlacke gezogen. Zu dem Ende ist die untere Fläche desselben mit einer Eisenplatte gefüttert, welche sich umbiegt, um noch einen Theil der äusseren Wand zu bekleiden. Für gewöhnlich ist die Oeffnung mit einem steinernen Vorsetzer geschlossen; ein Schauloch in der Mitte desselben dient zur Beurtheilung des Feuers; ein ähnliches Schauloch ist in dem zu dem Kamin führenden

Fig. 138.



Fuchs *v* angebracht. Die inneren Dimensionen dieses Fuchses sind von Wichtigkeit, und richten sich nach den Umständen, insbesondere nach der Höhe des Kamins und nach dem Brennstoff. Ebenso wie bei dem Röst-

ofen muss die ganze innere Bekleidung der einzelnen Theile von feuerfesten Steinen sein; das Deckengewölbe am besten von Dinasteinen. Auch die Rüstung ist ähnlich wie bei den Röstöfen.

Bei der Herstellung des erwähnten Herdes verfährt man wie folgt. Man trägt zunächst eine etwa Fuss dicke Schicht Sand ein und stampft sie fest; hierauf giebt man etwas Schlacke in den Ofen und schmilzt dieselbe nieder. Oft begnügt man sich damit, zuweilen trägt man noch eine zweite und dritte Schicht Sand auf, so dass der Herd nach Maassgabe 12 bis 20 Zoll stark wird. Neben der Schlacke ist es ohne Zweifel auch der kleine Kalkgehalt des Sandes, welcher dazu beiträgt, den Herd fest und undurchdringlich zu machen. In den Stein- und Garöfen besteht der Herd jederzeit aus einer doppelten Schicht Sand, so dass man immer nur die obere von 3 oder 4 Zoll Stärke zu erneuern braucht.

### Die Kupferarbeit.

Der Kürze wegen mögen die sechs Operationen, aus denen die Schmelzarbeit mindestens besteht, mit der Ziffer 1 bis 6 bezeichnet werden. Mit so vielen reicht man jedoch nur aus, wenn ein starker Zuschlag von oxydhaltigen Erzen möglich ist. Die Erze, wie man sie von den verschiedenen Gruben erhält, werden je nach ihrer Beschaffenheit in der Art gattirt, dass die Mischung im Durchschnitt 8 bis 10 Proc. Kupfer enthält. — Als Beispiel diene im Nachfolgenden der Schmelzprocess, wie er im Jahre 1848 auf den Hütten von Hafod ausgeübt wurde. Man verarbeitet dort eine Mischung von folgenden Erzen: a) „*Yellow ore*“ aus der Fowey Consols Grube in Cornwall; b) Kupfer- und Eisenkies von Wheal Friendship in Devonshire; c) „*cobalt ore*“, Kupferkies von Cuba von etwa  $28\frac{1}{4}$  Kupfergehalt; d) „*cobalt dust*“, Kupferkies von Cuba von 12 Proc. Kupfer; e) kupferhaltige Rückstände von irländischem Eisenkies aus den Schwefelsäurefabriken, sogenanntes „*irish ore*“; f) „*vitreous copper*“ mit Eisenkies und Rotheisenstein von der Levant Grube in Cornwall gemischt; g) sogenannte „*burnt leavings*“, d. i. eisenoxydreiche Rückstände vom Rösten kupferhaltiger Zinnerze in Cornwall; endlich h) sauerstoffhaltige Kupfererze, Rothkupfererz, Lasur, Malachit enthaltend, von Burra-Burra in Australien.

1. Die erste Operation ist das Erzrösten und heisst in der englischen Kunstsprache „*calcination*“, ein Gegensatz zur Steinröstung, dem „*roasting*“ im engeren Sinn. Der dazu dienende „*Calcinirofen*“ wird mit 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Tonnen Erz durch die Oeffnungen im Deckengewölbe beschickt, und die Beschickungen von den Arbeitsöffnungen aus möglichst gleichförmig ausgebreitet. Man steigert nun die durch das Einbringen der Beschickung sehr gesunkene Temperatur stufenweise und krückt das Erz von Zeit zu Zeit mit langen eisernen Krücken um, so dass nach und nach alle Theile an die Oberfläche kommen und den Feuergasen so wie

der durch die verschiedenen Zugänge des Ofens zuströmenden atmosphärischen Luft dargeboten werde. Die Calcination dauert je nach der Natur der Erze 12 bis 14 Stunden. Während der ganzen Dauer derselben ist sorgfältig zu vermeiden, dass das Erz sich zusammenballt oder Klumpen bildet, weil sich diese der weiteren Einwirkung der Luft, also der Röstung entziehen. Die Neigung der Erze, sich zu ballen, nimmt mit dem Fortschritt der Röstung zu. Nach Beendigung derselben krückt man die Erze durch die Oeffnungen der Sohle in die Gewölbe unter dem Ofen, und löscht sie mit Wasser ab. Sie bilden alsdann eine im Allgemeinen schwarzbraune Masse, welche dem folgenden Process

2. dem ersten oder Rohschmelzen übergeben wird. Zu diesem Zweck wird das Erz mit Schlacke aus der vierten Operation durch einen Schmelzofen (den sogenannten „*ore-furnace*“) gesetzt, wobei zwei Producte entstehen, nämlich ein Rohstein (*coarse metal*) mit 35 Proc. Kupfergehalt und eine Schlacke (*ore furnace slag*), welche über die Halde gestürzt wird. Beim Beginn der Arbeit schliesst man den Stich des Ofens mit einer Mischung von Thon und Sand und trägt das Erz mit Kästen, die etwa einen Centner fassen, durch die Oeffnung des Deckengewölbes ein, breitet es gehörig auf der Sohle des Ofens aus, bringt die Schlacke durch die Oeffnung an der Seite des Kamins ein, und setzt das Feuer in Gang. Nach etwa 5 Stunden ist die Beschickung niedergeschmolzen; die geschmolzene, aus Stein und Schlacke bestehende Masse muss fleissig durcheinander gearbeitet werden, worauf man die Schlacke durch die Oeffnung beim Kamin abzieht. Ist dies geschehen, so bringt man, ohne den Stein abzulassen, eine neue zweite Beschickung ein, behandelt diese auf die gleiche Weise, und fährt so fort mit der dritten Beschickung, bis der Herd des Ofens mit Stein angefüllt ist. Man öffnet nun den Stich und lässt den Stein in einem dünnen Strahl in ein dicht bei dem Ofen angebrachtes Wasserbecken abfliessen. Dieser Wasserbehälter ist ausgemauert, 4 Fuss breit bei 8 Fuss Tiefe und dient zum Körnen des Steines. Auf seinem Boden liegt ein flacher, siebartiger, an einem Flaschenzug oder Hebgeschirr befestigter Kasten eingesenkt, der dazu dient, die Körner des Steines zu sammeln und aus dem Wasser zu schaffen. Bei diesem Einlaufenlassen des Gesteins in das Wasser lassen sich oft laute Explosionen vernehmen, besonders dann, wenn man den geschmolzenen Stein zu rasch einfliessen lässt.

Es liegt bei diesem Schmelzprocess sehr viel an der richtigen Consistenz der gebildeten Schlacke. Ist sie zu dünn, so findet ein Verlust von Kupfer statt, weil alsdann das Auge des Arbeiters sie nicht mehr gut von dem Stein unterscheidet und zu viel Stein mit der Schlacke abläuft. An von der Oberfläche des Wassers in den Behältern zum Körnen sammelt sich ein gelber Rahm von dem Ansehen der Schwefelblüthe; das Wasser selbst gilt für giftig, ist also wahrscheinlich arsenhaltig und wird zu Bädern gegen die Räude der Hunde gebraucht. Zur Aufnahme der Schlacke sind vor dem Ofen an seiner unteren Seite viereckige Vertiefungen in den Sand geformt, welche mit einander in Verbindung stehen, so dass die

Schlacke aus dem Ofen in die erste, aus der ersten in die zweite, von da in die dritte u. s. f. fliesst. Es lässt sich nie ganz vermeiden, dass etwas Stein beim Abziehen der Schlacke mitgeht; dieser sammelt sich an dem Boden der Vertiefungen und kann nach dem Erkalten auf diese Weise grossentheils wieder gewonnen werden; ein Theil bleibt jedoch in der Schlacke selbst in Form von Körnern, oder erstarrten Tropfen eingesprengt zurück.

3. Der gekörnte Stein von Nro. 2 geht sofort zur Steinröstung nach einem Calcinirofen zurück und wird darin unter fleissigem Krücken und Umrühren bei freiem Zutritt der Luft bearbeitet, während man die Temperatur allmählig steigert. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Röstung weit genug gediehen und das Erz zum

4. Concentrationsschmelzen reif. Es besteht darin, dass man den gekörnten und gerösteten Rohstein mit kupferoxydreichen Zuschlägen, nämlich den, bei Operation 5 und 6 fallenden Schlacken („*roaster* und *refinery slag*“), sowie mit einem Zusatz von oxyd-, lasur- und malachithaltigen Kupfererzen niederschmilzt. Es entstehen abermals zwei Producte: Concentrationsstein mit einem Kupfergehalt von 75 Proc. („*metal*“) und diejenige Schlacke, welche in der Operation Nro. 2 mit verschmolzen wird („*metal slag*“). Der Stein soll von derjenigen Beschaffenheit sein, die die Hüttensprache als „*white metal*“ unterscheidet. Die Schlacke wird in Sandformen wie bei Nro. 2 abgestochen; ebenso der Stein auf der Seite des Stichlochs in ähnliche Sandformen. Kurz vor dem völligen Erkalten, während der Stein vorübergehend einen teigartigen Zustand annimmt, bilden sich an seiner Oberfläche kleine Erhebungen und Krater, welche von einer Gasentwicklung herrühren.

5. Durch das Abstecken in die Formen bildet der Stein länglich viereckige Gussstücke, die man zum Zweck des Steinröstens, dem „*roasting*“ im engeren Sinn des Worts, in einen Ofen einsetzt, welcher sich von den Schmelzöfen nur darin unterscheidet, dass er mit einer Sheffield'schen für Luftzutritt eingerichteten Feuerbrücke versehen ist. Die fallenden Producte sind: eine Schlacke („*roaster slag*“) und ein Rohkupfer von 95 Proc. Kupfergehalt („*blister copper*“). Man richtet das Feuer so, dass die Gussstücke in 6 bis 8 Stunden zum Fluss kommen, während welcher Zeit ununterbrochen die durch die Feuerbrücke zutretende Luft einwirkt. Die Oberfläche des Steins ist dabei in fortwährendem, von einem eigenen Geräusch begleiteten Aufkochen begriffen. Man zieht die Schlacke während der Operation zweimal ab; zuerst unmittelbar nach dem Einschmelzen, das zweite Mal unmittelbar vor dem Abstecken des *blister copper*. Wenn die Arbeit bis zu einem gewissen Zeitpunkt vorgeschritten ist, so lässt man das Feuer niedergehen; der Stein wird allmählig dickflüssig und gesteht. Bei dem Uebergang in den festen Zustand tritt die unter Nro. 4 beschriebene Erscheinung der Gasentwicklung und Kraterbildung ein („*rising*“). Nach dem Erkalten des Steins verstärkt man das Feuer von Neuem, bis er wieder in den Fluss kommt,

und sticht ihn dann in Sandformen ab. Die Zugänge, durch welche die Luft durch die Feuerbrücke in den Ofen tritt, dürfen nicht bis zum Schluss des Processes offen bleiben, und die Arbeiter wissen den Zeitpunkt zu bestimmen, wo sie geschlossen werden müssen. Es folgt die

6. und letzte Operation, das Garmachen („*refining*“), wobei zwei neue Producte entstehen, das Garkupfer und die Garschlacke („*refinery slag*“). Der Ofen zum Garmachen ist den Schmelzöfen ähnlich, aber er hat weder die Oeffnung in der Decke zum Beschicken, noch einen Stich. Die Sohle hat der Länge nach und von beiden Seiten eine Neigung nach einem tiefsten der Feuerbrücke entgegengesetzten Punkt. Durch eine grosse Oeffnung an der Seitenwand trägt man die Beschickung (6 bis 8 Tonnen Rohkupfer) ein, schmilzt sie nieder und hält sie während 15 Stunden der oxydirenden Einwirkung der in den Ofen tretenden Luft ausgesetzt, während man die Schlacke aus der hinteren Oeffnung des Ofens abzieht. Das Kupfer ist nach Ablauf dieser Zeit in den Zustand des übergaren Kupfers übergegangen, d. h. mit Kupferoxydul gesättigt. Der Schmelzer überzeugt sich aus dem Ansehen des Bruchs einer zu diesem Zweck aus dem Ofen genommenen Probe, ob dieser Punkt erreicht ist. Sind die Zeichen eingetreten, so säubert der Schmelzer die Oberfläche des Metalls von Schlacke und schreitet zum Hammergarmachen („*toughning*“), indem man einige Schaufeln Anthracit oder Sandkohle so rein man sie haben kann (früher nahm man Holzkohle) auf das Metall wirft. Nach einiger Zeit steckt man eine grüne birkene oder eichene Stange durch die Thüre am Ende des Ofens mit dem dicken Theil ins Metall („*poting*“) und befestigt sie ausserhalb des Ofens so, dass sie darin untergetaucht bleibt. Das Holz zersetzt sich in dem glühenden Kupfer augenblicklich unter stürmischer Entwicklung von Wasserdampf mit empyreumatischen Dämpfen und Gasen, welche das Metall untereinander peitschen. Sie wirken dadurch wie ein Rührapparat, der nach und nach alle Theile des Metalls mit der aufschwimmenden Kohle in Berührung bringt. Von Zeit zu Zeit zieht der Schmelzer eine kleine Probe und untersucht die Beschaffenheit des Bruchs in der Seite 266 beschriebenen Weise. Sobald die Probe die Gare zeigt, wird die Stange herausgenommen, die Kohlen von der hinteren Oeffnung nach vorn geschoben, und das Kupfer so rasch wie möglich mit eisernen mit Thon ausgestrichenen und eisernem Stiel versehenen Löffeln, welche etwa 30 Pfund Metall fassen, ausgeschöpft und in Formen gegossen. Sollte während des Ausschöpfens das Kupfer in den übergaren Zustand zurückfallen, so nimmt man seine Zuflucht nochmals zu der Holzstange, und wenn es durch Behandlung mit dieser zu jung geworden, zur Oxydation. Das Garmachen dauert je nach dem Zustande des Ofens etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden, das Ausschöpfen ebenso lange. Zuweilen erzeugt man durch Einlaufenlassen des geschmolzenen Metalls in Wasser gekörntes Kupfer („*feathered shot*“) in sehr unregelmässigen Körnern, ein in früherer Zeit von den Messinggiessern sehr gesuchter Artikel. Lässt man das Metall in warmes, statt in kaltes Wasser rinnen, so erhält man mehr abgerundete Kör-

ner in Bohnenform („*bean shot*“). Das zu junge Kupfer bildet im geschmolzenen Zustand eine höchst klarspiegelnde Oberfläche, welche Stein und Fugen des Gewölbes deutlich reflectirt. Ist das Kupfer zum Auswalzen bestimmt, so setzt man vor dem Ausschöpfen Blei zu, in Quantitäten, welche sich nach der Reinheit des Kupfers richten und bei Gegenwart von Antimon am grössten sind. Es betrug z. B. in einer Hütte der Zusatz von Blei auf 6 Tonnen Kupfer, 80 Pfd., in anderen Hütten nur 14 bis 30 Pfd. Der Zusatz von Blei ist übrigens ein sehr alter Gebrauch.

Die auf den Hütten von Wales vorkommenden Abänderungen des beschriebenen einfachsten Verfahrens sind nach den Aufnahmen des Verfassers an Ort und Stelle hauptsächlich folgende:

#### Erste Abänderung, 1859 in Ausübung.

Erste Operation. Man röstet die Beschickung aus Erzen, welche auf einen Gehalt von 7 bis 8 Proc. Kupfer gattirt sind, 12 Stunden lang im Calcinirofen und krückt alle 2 Stunden um. Von dem gargerösteten Erz schmilzt man in der

zweiten Operation 21 Ctr. mit einem Zuschlag von 2 bis 5 Ctr. Schlacke („*sharp slag*“) der zweiten Schmelzung. Nach 4 Stunden ist die Beschickung im Fluss, worauf man fleissig umrührt bei offener Ofenthür und diese wieder schliesst. Nach einer Viertelstunde nimmt man sie wieder weg, zieht die Schlacke ab und giesst den Stein (*metal*) in Wasser oder Sandformen. Bei dieser zweiten Operation kommt nach dem Urtheil der erfahrensten Schmelzer viel darauf an, dass die zur Heizung verwendete Kohle ein richtiges Schlackenbett (*clinker bed*, S. 101) bildet. Die

dritte Operation besteht in der Röstung des Steins (*metal*) von der zweiten Operation 24 bis 30 Stunden lang unter Umarbeiten alle zwei Stunden. In der

vierten Operation werden 20 Ctr. des calcinirten Steins mit 3 bis 4 Ctr. Schlacken (*fine metal-* und *roaster slag*) und 3 Ctr. kohlen-saures Kupferoxyd haltendem Erz im Schmelzofen (*coarse-metal furnace*) geschmolzen. Nach 6 Stunden ist alles im Fluss, man zieht die Schlacke ab und giesst den Stein in Sandformen.

Fünftens. Man schmilzt 24 Ctr. von diesem\* Stein (*coarse metal*) mit 2 Ctr. Schlacken vom Garmachen und giesst nach 6 Stunden den Concentrations-Stein (*fine metal*) in Sandformen.

Sechstens. Soviel Stein der vorigen Operation (*fine metal*) als man zu 2 Tonnen Kupfer braucht, wird bis auf einen dem Schmelzpunkt nahen Hitzegrad gebracht, worauf man Luft durch die dazu bestimmten Oeffnungen in den Ofen lässt und die Post unter der Einwirkung derselben niederschmilzt, was etwa 6 bis 8 Stunden dauert. Darauf erhält man das Ganze noch 12 Stunden im Fluss und zieht die Schlacke ab. Ist der so behandelte Stein (nunmehr „*regulus*“ genannt) zu metallischem Kupfer reducirt, so steigert man die Hitze um dieses gehörig durchzuschmelzen und sticht das Rohkupfer (*pimple* oder *blister copper*) in die Sandformen ab.

Von Anfang dieses Röstsammelns an gerechnet sind 24 Stunden erforderlich. Es folgt zuletzt

Siebentes. Das Garmachen. Man schmilzt 5 bis 7 Tonnen Rohkupfer unter Zutritt von Luft durch die Seitenöffnung des Ofens und beständigem Umrühren. Es steigen schwarze Blasen auf, die an der Oberfläche platzen. Wenn das Kupfer aufhört solche Blasen zu werfen, „to work“, lässt man das Kupfer vorübergehend erkalten, bringt es dann aufs neue in Fluss und schöpft die Schlacke ab, worauf das Hammer-Garmachen mit der Holzstange beginnt. Nach Befund der Beschaffenheit des Metalls, welche man aus gezogenen Proben beurtheilt, setzt man zuvor 16 bis 20 Pfd. Blei zu, rührt gut um und schliesst die Ofenthür. Hat sich das Blei gut mit dem Kupfer vermischt, so reinigt man die Oberfläche des Metalls, bedeckt sie mit Holzkohlen oder Anthracit und verfährt wie bei dem einfachen Verfahren S. 392.

In den Hütten wo dieses Verfahren eingeführt ist, braucht man alles zusammen, bei einem Aufwand von 70 bis 96 Stunden, 13 bis 18 Tonnen Kohlen (zu 5 shill.) zu 1 Tonne Kupfer; die Hälfte der Kohlen fällt auf die Operation 1. und 2; sie werden aus 3 Gewichtstheilen Sandkohle und 1 Gewichtstheile Backkohle zusammengemischt.

Zweite Abänderung; ausgeübt 1859. Die gattirten Erze enthalten durchschnittlich nach dem in Cornwallis üblichen Prohirverfahren 9 Proc. Kupfer.

1. Man röstet eine Beschickung dieser Erze, 7 Tonnen schwer, in dem S. 314 bis 316 abgebildeten Calcinirofen. Die Röstung dauert 12 bis 24 Stunden.

2. Man beschickt einen Schmelzofen (*ore furnace*) mit 22 Ctr. Erz von Nro. 1 und einem Zuschlag von 6 Ctr. Schlacke (*metal slag* oder *sharp slag*). Es fällt eine Schlacke, die man über die Halde stürzt und ein Rohstein (*metal*), den man in Wasser granulirt (*granulated coarse metal*) und

3. röstet 15 bis 18 Stunden lang; das Product (*calcined granulated coarse metal*) wird

4. bei einer Beschickung von 45 Ctr., mit Zuschlag von 6 bis 9 selbst 12 Ctr. *refinery slag* (d. i. Schlacke von Nr. 6) und *roaster slag* oder Oxyd haltendem Kupfererze, je nach Umständen im Schmelzofen durchgesetzt. Es fallen eine Schlacke und ein Concentrationsstein (*fine metal*) welches man granulirt und

5. ungefähr 18 Stunden lang röstet; das erhaltene Product (*calcined granulated fine metal*) wird

6. in Beschickungen von 50 Ctr. mit einem Zuschlag von 3 bis 6 Ctr. Garschlacke verschmolzen. Es fallen wieder zwei Producte: eine Schlacke und ein kupferhaltiges. Dieses ist entweder der eigentliche Stein der hier auftreten soll und ebenso bezeichnet wird wie der Stein von Nr. 4 (*fine metal*); oder es ist etwas weiter vorgeschritten und ist dann soge-

nanntes „*blue metal*“ oder „*pimple metal*“, (in Welscher Sprache *crych* = rauh); oder endlich, es ist noch weiter vorgeschritten („*close regule*“) und enthält dann beinahe immer metallisches Kupfer.

7. Der in 6. erzeugte Stein wird rasch erhitzt und niedergeschmolzen, so dass er in 4 Stunden in vollständigen Fluss kommt. Alsdann zieht man die Schlacken durch die Thür am Kamin ab, öffnet die Seitenthür neben der Feuerbrücke und hält die Beschickung unter diesem Luftzutritt 18 Stunden lang in Fluss, während man zwischendurch mehrmals die Schlacke abzieht. Mit vorschreitender Oxydation und Reinigung zeigt sich das Product allmählig strengflüssiger und Neigung, an der Oberfläche fest (*dead*) zu werden. Man schliesst alsdann die Seitenthür, um alles wieder in vollständigen Fluss zu bringen und sticht das erhaltene Rohkupfer (*blister copper*) ab. Davon giebt man in

8. den Garofen eine Beschickung von 6 bis 7 Tonnen. Sie bleibt darin etwa 18 Stunden und wird mehr-, meist dreimal von der Schlacke befreit; jedenfalls einmal gleich nach dem Niederschmelzen und einmal vor dem Aufwerfen des Anthracits. Nachdem dieser eingetragen, geht das eigentliche Garmachen wie S. 392 seinen Gang.

Man heizt in den Hütten, welche dieses Verfahren verfolgen, mit derselben Mischung von 1 Gewichtstheile Backkohle mit 3 Gewichtstheilen Sandkohle wie oben, oft auch, je nach der Beschaffenheit derselben, mit gleichen Gewichten.

Dritte Abänderung. Der mittlere Gehalt der gattirten Erze ist 9 Proc. Kupfer. Die Röstung, womit alle anderen Methoden beginnen, fällt hier weg; man fängt mit

1. einer Schmelzung des ungerösteten Erzes an, bei einer Beschickung von 22 Ctr. mit einem Zuschlag von 4 Ctr. Schlacken von 3. (*sharp slag*) Es fällt eine Schlacke, die man wegstürzt (*ore furnace slag*), und ein Rohstein (*metal*) von angeblich 38 Proc. Kupfer, den man zuerst granulirt und dann zum Behuf seiner Zertheilung zwischen Walzen knirscht (*crushed granulated coarse metal*), um ihn

2. in Beschickungen von 5 Tonnen 24 Stunden lang zu rösten. Es folgt

3. die zweite Schmelzung; man schmilzt 36 Ctr. des gerösteten Steins mit 3 Ctr. Zuschlag aus Schlacken (*roaster slag*) von der fünften Operation (Garschlacken, *refinery slag*) und kohlenaures Kupfer enthaltenden Erzen. Es fallen eine Schlacke (*sharp slag*) und ein Stein (*blue metal*), welchen letzteren man

4. in einem Schmelzrösten, wobei abermals eine Schlacke (*coarse roaster slag*) fällt, zu einem kupferreichen Stein (*pimple metal*) anwandelt, der seinerseits

5. auf dem gleichen Wege, unter Bildung einer ähnlichen Schlacke (*roaster slag*), zu Rohkupfer (*pimple copper*) verschmolzen wird, welches man



6. in Beschickungen von 8 Tonnen gar macht.

Dem zum Walzen bestimmten Kupfer setzt man 35 Pfd. Blei zu.

Die Erze werden auf einem in der Höhe der Deckgewölbe laufenden Schienengeleis nach dem Ofen gebracht und durch Wasserkraft auf dieses Geleise gehoben.

#### Gewinnung des sogenannten „best selected“ Kupfers.

Die Bezeichnung „best selected“ (d. i. bestes, auserlesenes) für die erste Qualität Kupfer ist verhältnissmässig neueren Datums, und erst mit dem Aufkommen einer im Verhältniss zur früheren ersten Qualität („best“) reineren Sorte Kupfer gebräuchlich geworden. Die Messingfabrikation hat in England erst am Ende des 17. Jahrhunderts Wurzel gefasst und die Fabrikanten des vorigen Jahrhunderts fühlten sehr bald, dass die Hütten für viele Verwendungen (zu Blattmessing, Draht etc.) kein hinreichend reines Kupfer lieferten, um so weniger als die Erze damals weit zinnhaltiger waren als jetzt. So entstand die neben dem Messing auch für Neusilber und ähnliche Legirungen gebrauchte höhere Sorte des „best selected“, für welche schon von 1743 her Vorschriften bestehen. Gegenwärtig (1859) bedient man sich folgender Methoden:

1. In den Hütten, welche sich der ersten der beschriebenen Abänderungen bedienen, gewinnt man diese Sorte in folgender Weise. Man schmilzt etwa 2 Tonnen vom Concentrationsstein der dritten Schmelzung (*fine Metal*) unter Luftzutritt. Nach einer gewissen, vom Urtheil des Schmelzmeisters abhängigen Zeit sticht man das Product in Sandformen ab. Von 18 bis 20 Gussstücken, die man erhält, sind die ersten 5 oder 7 nächst dem Ofen ein unreines metallisches Kupfer mit etwas Stein (*regulus*) an der Oberfläche, den man sogleich abnimmt; dieses Kupfer beträgt etwa  $\frac{1}{4}$  der Beschickung. Mit dem nicht reducirten Stein (*regule*) wiederholt man die nämliche Schmelzung wie bisher, wobei abermals  $\frac{1}{4}$  als ein unreines metallisches Kupfer ausgeschieden wird. In diesem ausgeschiedenen Theil („bottoms“), die Hälfte des Kupfergehalts betragend, ist neben anderen fremden Beimengungen besonders der Zinngehalt concentrirt, die andere Hälfte ist in demselben Verhältniss reiner und giebt das „best selected“ Kupfer. Bei gewöhnlichen Erzen sollte man durchschnittlich 11 Tonnen „best selected“ und 9 Tonnen „bottoms“ erhalten, welche letztere für sich verarbeitet werden und in Barren (*cake-copper*) oder in dachziegelartigen Platten (*tile-copper*) in den Handel kommen.

2. In den Hütten, welche nach der zweiten Abänderung arbeiten, verfährt man bis zur sechsten Operation wie beschrieben. Das Product dieser Operation, das Material zu „best selected“ Kupfer, wird soweit geröstet, dass etwa die Hälfte seines Kupfergehalts reducirt wird. Der nicht reducirte Stein („spongy regule“ oder „best regule“) giebt durch eine Schmelzröstung und Garmachen die gewünschte Kupfersorte (*best selected*).

## 3. Methode der Hütten, welche nach der dritten Abänderung arbeiten.

Sie nimmt ihren Ausgang vom Product der vierten Operation, dem „*pimple metal*“, und zwar indem man die 8 bis 10 dem Ofen nächstgelegenen unreineren Steingussstücken von den übrigen 14 zu „*best selected*“ bestimmten abscheidet. Jene enthalten Schnüre metallischen Kupfers, da das Röstschnelzen nie bis zur eigentlichen Abscheidung von metallischem Kupfer getrieben wird. Diese also, die zu „*best selected*“, bestehen aus sogenannten „*close* (nicht *spongy*) *regulus*“. Sie werden zu 5 Tonnen eingesetzt und bei verschlossenen Ofenthüren rothglühend gemacht, aber ohne sie in Fluss zu bringen, worauf man Luft durch Oeffnungen an jeder Seite der Feuerbrücke eintreten lässt und die Temperatur so richtet, dass die Stücke langsam im Verlauf von 6 Stunden niedergehen. Alsdann schliesst man die Luftzugänge, die Hitze steigt und der Ofeninhalt ist in 3 Stunden in vollem Fluss. Man öffnet nun eine dieser Zugöffnungen und die Thür zum Beschicken an der Seite theilweise. Der flüssige Stein verwandelt sich so unter dem Einfluss des Luftzutritts in Rohkupfer (*rough copper*). Ist dieses Stadium eingetreten, so schliesst man abermals alle Luftzugänge und sticht, wenn alles wieder in vollen Fluss gekommen ist, das Rohkupfer ab, welches dann zum Garmachen für „*best selected*“ kommt.

## Englische Kupferverhüttung in Chili.

Von Südamerika aus werden grosse Quantitäten von Kupfer und concentrirtem Kupferstein eingeführt, welche dort von englischen Compagnien nach der in Wales üblichen Weise mit englischen Kohlen und Flammöfen gewonnen werden. Nach einer Mittheilung des Geschäftsführers der *Mexican and South american Comp. M'Auliffe* sind die einzelnen Operationen folgende:

1. Steinschnelzen. Man schmilzt in 24 Stunden 4 Beschickungen von je 70 Quintals (über 3 Tonnen engl.) von folgender Gattirung:

	Quintal.	<sup>mittlerer</sup> Kupfergehalt
a. Kohlensaures u. basisch-salzsaures Kupfer von Caldera . . . . .	12	12 Proc.
b. Kieselsaures Kupfer von Tongoy . . . . .	8	10
c. Eisenverbindungen, kupferhaltige v. Coquimbo . . . . .	14	8
d. Wie a; sehr strengflüssig, mit viel „ <i>tofo</i> “ d. i. hauptsächlich kohlensaurer Kalk . . . . .	2	8
e. Schwefelmetall haltende Erze, blau, v. Tongoy . . . . .	6	20
"          "          "  gelb v. verschiedenen Orten . . . . .	6	8
"          "          "  gelb v. Totorallillo . . . . .	16	8
f. Schlacke vom Kupferschnelzen ( <i>roaster slag</i> ) . . . . .	2	9
g. Kalkstein . . . . .	4	3
	<hr/> 70	

Jeder Ofen schmilzt 4 Beschickungen in 24 Stunden. Es fällt eine spröde Schlacke (*Art sharp slag*), von höchstens 1 Proc. und ein Stein von 60 Proc. Kupfergehalt, den man

2. in Posten zu 4 Tonnen röstet, alle 10 Stunden eine, 8 Stunden Feuern und 2 Stunden für die Zwischenarbeiten. Die Schlacke enthält 9 Proc. Kupfer; den Stein (*spongy regulus*) sucht man in einem mässig blasigen Zustande zu erhalten, weil er sonst beim Abstechen mehr Sand aus den Formen aufnimmt, als sich mit dem nachfolgenden Rösten verträgt. Von 20 Gussstücken welche man erhält, bestehen die ersten 6 bis 8 aus metallischem Kupfer (*bottoms*).

3. Man beschickt einen Ofen für die Schmelzröstung mit so viel Stein (*spongy regulus*) und Kupfer (*bottoms*) als nöthig ist 4 bis 5 Tonnen Rohkupfer (*blister copper*) zu machen. Zu dieser Schmelzung braucht man 16 bis 18 Stunden, wobei man folgendermaassen verfährt. Zuerst lässt man die Beschickung langsam niedergehen („sweat“), wozu etwa 6 Stunden erforderlich sind; hierauf schliesst man den Zutritt der Luft ab, um sie in vollen Fluss zu bringen. Man öffnet nun die Vorderthür, entfernt die Schlacke von der Oberfläche so vollständig wie möglich und lässt den Inhalt des Ofens erkalten („set“), indem man Seitenthür und Luftzugänge öffnet. Sobald man unter dem von der Oberfläche abgestrichenen Stein das Kupfer sieht, schliesst man die Seitenthür (nicht die Luftzugänge) wieder, und giebt volles Feuer bis Alles wieder in Fluss ist, worauf man abermals die Schlacke rein abzieht. Bei richtiger Behandlung und mässigem Luftzutritt kommt die Masse ins Aufkochen („working“), was nach 30 bis 40 Minuten zuerst an den Luftzugängen, dann in den übrigen Theilen aufhört, während sich die Oberfläche mit einer dicken gelben Haut (*cream*) bedeckt, durch welche kleine erbsengrosse Blasen aufsteigen.

Man kann rechnen, dass zwei Röstöfen zum ununterbrochenen Betrieb von sechs Schmelzöfen ausreichen, je nach dem Kupfergehalt der Erze.

### Theorie der Verhüttung der Kupfererze in Wales.

Die eingehendsten Untersuchungen der beschriebenen Prozesse verdankt man Le Play<sup>1)</sup> 1848, welchen 1852 die von Napier<sup>2)</sup> gefolgt sind.

**Erzröstung** (*calcination*). Eine Vergleichung der Analysen der Erze vor der Röstung und nach derselben würde die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Erze hinreichend aufklären, allein nach Le Play ist dieser Vergleich schwer mit Genauigkeit durchzuführen, weil

<sup>1)</sup> Description des Procédés métallurgiques employés dans le pays des Galles pour la fabrication du cuivre. Annal. des Mines [4.] T. XIII. — <sup>2)</sup> Phil. Mag. [4.] T. IV, p. 45, 192, 262, 315, 453; T. V, p. 30, 175, 345, 486. —

die Proben bei der sehr mannigfaltigen Gattirung und dem groben mechanischen Gemenge, welches die Erze vorstellen, nicht ohne weiteres als Durchschnittswerthe gelten können, dennoch glaubt er die Reaction, welche beim Erzrösten Platz greift, mit hinreichender Annäherung zur Wahrheit in folgender Uebersicht erklären zu können.

	Rohes Erz	Geröstetes Erz
Rothkupfererz . . . . .	0,4	5,4
Kupferkies . . . . .	22,7	11,2
Eisenkies . . . . .	22,4	11,2 (Anderthalb-Schwefeleisen)
Sonstige Schwefelmetalle	1,0	0,6
Eisenoxyd . . . . .	0,6	11,7
Sonstige Metalloxyde .	0,3	0,6
Kieselerde . . . . .	34,3	34,3
Erdbase . . . . .	2,0	2,0
Gebundenes Wasser und gebund. Kohlensäure .	0,5	1,1 (gebundene Schwefelsäure).
	84,2	78,1
Dazu beim Rösten absorbirter Sauerstoff .	15,8	0,5 Wasser u. Kohlensäure entwickelte schweflige Säure } Gase.
	100,0	100,0

Das Erz verlor während der Röstung 7,2 Proc. seines Gewichts, wobei sich der Schwefelgehalt um fast 52 Proc. seines Betrages verminderte.

Erhitzt man feinertheilten Kupferkies ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ) unter Luftzutritt bis kein Schwefel mehr ausgetrieben wird, selbst nicht in der hellen Rothglühhitze, so bleibt ein Rückstand, der lediglich aus Kupferoxyd und Eisenoxyd besteht. Genau wie bei der Zersetzung des Halbschwefelkupfers für sich wird erst schwefelsaures Kupfer gebildet, welches sich dann weiter zersetzt; das Schwefeleisen wird höchst wahrscheinlich in ähnlicher Weise zersetzt, indem zuerst schwefelsaures Eisenoxydul, und aus diesem unter Verlust seiner Schwefelsäure Eisenoxyd entsteht. Le Play nimmt den ganzen Eisengehalt des gerösteten Erzes als Eisenoxyd an, indessen dürfte doch stets — wenigstens so lange noch ein Rückhalt an Schwefelkupfer und Schwefeleisen vorhanden ist, wie immer in der Praxis — auch Oxydoxydul auftreten. In der That liessen sich nach den Beobachtungen Le Plays schwarze Körner mit dem Magnet aus dem gerösteten Erz ausziehen, welche in Salzsäure gelöst eine oxyd- und oxydulhaltige Lösung gaben und sich in jeder Beziehung als magnetisches Eisenoxyd auswies. Die Gegenwart eines Schwefeleisens verzögert die Oxydation des Schwefelkupfers, denn jenes oxydirt sich viel leichter als dieses. Zuletzt vereinigt das gebildete schwefelsaure Eisenoxydul seine oxydirende Wirkung mit der des atmosphärischen Sauerstoffs. Bei Gegenwart von Eisenkies ist die Reaction in allen wesentlichen Stücken dieselbe, nur dass dieser unter Entwicklung von viel Hitze und Schwefeldämpfen mit einer blauen Flamme selbständig brennt.

Bei der Röstung von Eisenkies haltendem Kupferkies in größerem Korn treten eigenthümliche Erscheinungen ein (vgl. S. 377); der Schwefel wird nur theilweise ausgetrieben; was ausgetrieben wird, geht grösstentheils als schweflige Säure, ein kleiner Theil als Schwefelsäure in die Atmosphäre fort. Le Play fand schweflige Säure in dem Rauch der Erzröstöfen, während der ganzen Dauer der Operation, indem er eine vollkommen ausgewaschene befeuchtete Lunte einige Zeit in den Rauch des Ofens aufhing. Nach dem Ausziehen mit Wasser erhielt er eine Lösung, in welcher Chlorbarium einen reichlichen, in Säuren unlöslichen Niederschlag hervorbrachte. Schon im Jahre 1822 fanden Faraday und R. Phillips<sup>1)</sup> in Wasser, welches längere Zeit dem Ofenrauch ausgesetzt wurde, beide, schweflige und Schwefel-Säure, doch erwähnen sie bei der Analyse des nicht mit Wasser in Berührung gekommenen Rauchs keine schweflige Säure. Wenn Le Play bemerkt, dass der vorstechende Geruch des Rauchs der Hütten in Wales nicht sowohl der der schwefligen Säure, als vielmehr der des dicken Dampfs sei, welcher sich in Laboratorien beim Abdampfen von Schwefelsäure oder der Zersetzung der schwefelsauren Salze entwickelt, so ist das wohl zu weit gegangen, denn nach den Beobachtungen aller Hüttenleute und des Verfassers, ist der Geruch verschieden der der schwefligen Säure. Die tägliche Beobachtung der Atmosphäre der Kupferwerke in Swansea zeigt, dass der Hüttenrauch bei feuchtem Wetter dicker und undurchsichtiger wird, wahrscheinlich weil ein Theil der Schwefelsäure aus den Erzen in wasserfreiem Zustande ausgetrieben wird, obwohl man erwarten sollte, dass die wasserfreie Säure schon in dem Ofen Gelegenheit finde, Wasser aus den Verbrennungsproducten und aus der Luft aufzunehmen. Nach Le Play's Beobachtung ist die Entwicklung von schwefligen Dämpfen mit dem Schluss der Röstung, nämlich beim Auskrücken der Erze aus dem Ofen, gerade am stärksten. Er zieht daraus den Schluss auf einen erheblichen Betrag von Schwefelsäure in den gerösteten Erzen, ein Schluss, der jedoch durch die Thatsachen keineswegs gerechtfertigt wird. Denn nach seiner eigenen Angabe ist der Gehalt der gerösteten Erze an Schwefelsäure unbedeutend und übersteigt in keiner Art von Erz 2,2 Proc.; er beträgt in andern nur Spuren, und diese wahrscheinlich an Erdbasen gebunden. Es versteht sich von selbst, dass die Menge der an Metalloxyde gebundenen Schwefelsäure ganz von dem Hitzgrad der Röstung abhängen muss.

Nach Favre und Silbermann<sup>2)</sup> wird bei der directen Verbrennung des Schwefels in Sauerstoffgas etwas wasserfreie Schwefelsäure gebildet. Eine sehr geringe Menge davon reicht bekanntlich hin, ein gros-

<sup>1)</sup> Proceedings of the Subscribers to the Fund for obviating the Inconvenience arising from the Smoke produced by smelting Copper Ores; Report of the Judges who decided on the Merits of the Trials submitted to their consideration; and Statement and Plan explanatory of the Experiments made at the Hafod Works; with an account of the Process of Smelting Copper etc. 8 vol. Swansea 1823. pag. 95. —  
<sup>2)</sup> Annal. der Chemie und Phys. [3.] Bd. XXXIV. S. 445.

ses Volum Luft undurchsichtig und neblig zu machen, und doch bemerkt man nicht, dass sich bei Verbrennen des Schwefels in der Atmosphäre irgend Nebel bilden.

Als Napier<sup>1)</sup> bei einer 12stündigen Röstung von Cuba-Erzen von Stunde zu Stunde eine Probe zog, erhielt er folgende Resultate:

	Ungeröstet	Nach der											
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
		Stunde der Röstung											
Kupfer . . .	12,3	13,0	12,2	12,2	13,0	12,2	13,8	12,6	12,6	12,5	13,2	13,8	12,2
Eisen . . .	32,7	30,0	24,4	32,8	28,7	31,3	33,6	30,6	30,0	27,6	24,3	40,3	27,0
Schwefel . .	31,1	28,3	23,6	18,6	29,2	24,4	12,2	18,1	20,0	15,9	18,8	17,5	16,2
Kieselerde .	24,0	28,0	32,0	28,0	26,0	28,0	34,8	32,0	30,0	30,8	33,0	21,0	40,0
	100,1	99,3	92,2	91,6	96,9	95,9	94,4	93,3	92,6	86,8	89,3	92,6	95,4

und bemerkt dazu: „es erscheint als eine auffallende Anomalie, dass der Schwefel bis zur sechsten Stunde der Röstung ab und von da wieder zunimmt, und es fragt sich, welches ist die Ursache dieser Erscheinung, welcher wir auf allen unseren Beobachtungen begegnen?“ Die Antwort, welche er auf diese Frage giebt, lässt bezüglich der Klarheit Manches zu wünschen übrig. Dabei ergab eine andere von ihm angestellte Versuchsreihe, einen von Anfang bis zu Ende einer 24stündigen Röstung stufenweise abnehmenden Schwefelgehalt der Erze. Auch abgesehen von Napier's Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass während der ganzen Periode der Erzröstung schweflige Säure stetig aus den Oefen strömt, und da der Schwefel nur von dem Erz herrühren kann (bis auf unbedeutende Mengen aus den Steinkohlen), so folgt mit Nothwendigkeit, dass der Schwefel in den Erzen ebenso stetig abnehmen muss. Wie in allen ähnlichen Fällen sind die Schlüsse vom Kleinen ins Grosse von Analysen kleiner Proben, welche nicht die mindeste Gewähr von Durchschnittsproben an sich tragen, auf Tonnen des grossen Betriebs mehr als misslich. Dass aber die von Napier untersuchten Proben keine wirklichen Durchschnittsproben der Erzpost waren, geht schon aus dem schwankenden Verhältnisse der unveränderlichen Bestandtheile der Erze (Kieselerde, Kupfer und Eisen) in jenen Analysen hervor. So verhält sich z. B. die Kieselerde zum Kupfer in dem rohen Erz wie 100 : 51, nach 1 Stunde Röstung wie 100 : 46, nach 2 Stunden wie 100 : 38, nach 4 Stunden wie 100 : 50, nach 6 Stunden wie 100 : 39, nach 11 Stunden wie 100 : 65, nach 12 Stunden wie 100 : 30.

<sup>1)</sup> Am angeführten Orte.

Enthält die Erzpost Schwefelkiese, so wird auch freier Schwefel auftreten, weil der Schwefelkies in der Rothglühhitze nahe die Hälfte seines Schwefels abgibt. In der That fanden Faraday und R. Phillips, dass der Rauch der Erzröstöfen der Hafodhütten etwas Schwefel absetzt, während Napier aus wenig haltbaren Gründen die Möglichkeit einer Sublimation von Schwefel in Abrede zu stellen sucht.

**Gase vom Erzrösten.** Faraday und R. Phillips fanden in zwei Analysen der Luft der Erzröstöfen der Hafodhütten:

	1.	2.
Schweflige Säure und Kohlensäure	10,64	9,28
Sauerstoff . . . . .	8,94	9,66
Stickstoff . . . . .	80,42	81,06
	100,00	100,00

In diesen Analysen, welche wiederholt zu werden verdienten, ist der Gehalt der Gase an freiem Sauerstoff interessant. Es begreift sich, dass bei der Ausdehnung der Kupferwerke in Cornwall der Schwefelgehalt der täglich oder jährlich entwickelten Gase sehr beträchtlich sein muss. Nach Le Play beträgt die schweflige Säure vom Gesamtgewicht aller Röstproducte, flüchtige und nicht flüchtige, 21 Proc. und 25 Proc. vom Gewicht der zum Rösten bestimmten Erze, während 13 Proc. vom Schwefelgehalt des Erzes in die Röstgase gehen. Im Verlauf der gesamten Verhüttung beläuft sich die aus den Erzen entwickelte schweflige Säure auf 56, der Schwefel darin auf 23 Proc. des Gewichtes der Erze. Da nun das Gesamtgewicht der in Süd-Wales verhütteten Erze (vor 1848) 200,000 Tonnen jährlich beträgt, so gehen davon 46,000 Tonnen Schwefel in die Luft und führen der Atmosphäre somit jährlich 92,000 Tonnen schweflige Säure zu. Von jenem Gesamtgewicht an Erz werden sehr nahe  $\frac{2}{3}$  in Swansea verhüttet, und mithin die Atmosphäre dieser Stadt täglich mit 65,900 C. M. schwefliger Säure verpestet. Die zerstörende Kraft dieses Gases auf die Vegetation hat die Hügel in der Nähe von allem Pflanzenwuchs entblösst. Wahrscheinlich ist der Gehalt des Hüttenrauchs an Schwefelsäure für die Pflanzen noch nachtheiliger, als die schweflige Säure. Le Play berechnet den Werth des jährlich in den Hütten von Süd-Wales ausgetriebenen Schwefels zu 200,000 Pfd. St. (=  $1\frac{1}{3}$  Millionen Thaler). Man hat es keineswegs an Versuchen fehlen lassen, um diesen nachtheiligen schwefligen Rauch zu beseitigen und für die Fabrikation der Schwefelsäure nutzbar zu machen; auch sind bedeutende Geldsummen leider erfolglos angelegt worden. Die Eigenthümer der Hafodhütten allein verwendeten vor 40 Jahren die Summe von 6000 Pfd. St. zu diesem wichtigen Zweck; sie suchten dem in langen, hin- und hergewundenen Canälen geleiteten Rauch durch Einspritzen von Wasser auf seinem Wege die schweflige Säure zu entziehen. Man schmeichelte sich damals, trotz der Unvollständigkeit der Verdichtung, das Uebel

auf einen sehr erträglichen Grad gemildert zu haben. Allein das frühzeitige Verlassen des eingeschlagenen Wegs lässt schliessen, dass die Erwartungen nicht in Erfüllung gegangen.

In der letzten Zeit hat ein rühriger Einwohner von Swansea sich bemüht, das Gesetz über die Beseitigung des gewöhnlichen Rauchs (smoke consuming bill) auf den Kupferhüttenrauch anzuwenden; dem Vernehmen nach fand sich die Behörde nicht bemüssigt, darauf einzugehen, wahrscheinlich weil es sich hier nicht um schwarzen, sondern um weissen Rauch handelt. Während man so die Masse weissen Rauch der Kupferhütten ihren Weg gehen liess, nahm man keinen Anstand, den Patent fuel Works in Swansea, wegen einer verhältnissmässig verschwindenden Entwicklung übelriechender Gase, kostspielige Rauchverzehrungseinrichtungen aufzunöthigen. Dies ist jedoch weder im Sinn der Kupferhütten-Besitzer, noch ihrer Vertreter, welche weit entfernt sind, den Rauch als unschädlich oder angenehm zu betrachten, wenn auch entgegengesetzte Meinungen hie und da schon auftauchten <sup>1)</sup>.

In sehr vielen Hütten findet man theils mehrere Erzröstöfen, in anderen die meisten oder alle Oefen (ausser denen zum Garmachen) durch unterirdische Canäle mit einem gemeinschaftlichen Kamin verbunden. In den Cwm-Avon-Kupferhütten z. B. werden 40 Oefen durch einen einzigen, über die Böschung eines Hügels geschleiften Kamin von 13 Fuss Weite, 1100 Yards Länge und 1100 Fuss senkrechter Höhe betrieben. Es geht daraus hervor, dass man unbeschadet des guten Gangs der Oefen und Operationen sehr wohl im Stande ist, den Hüttenrauch auf grössere Entfernungen und in höhere Luftregionen von der nächsten Umgebung abzuleiten, und auch da, wo sie wirklich hingelangen, durch Verdünnung mit Luft unschädlicher zu machen. Immerhin wird der von den Wohnungen abgeleitete Rauch so lange der Vegetation und der Landwirthschaft zur Last fallen, als es nicht gelingen wird eine Methode zu seiner Verdichtung und Benutzung ausfindig zu machen.

Zwar hat man im Jahre 1848 auf Grenfells-Hütten 2000 Pfd. Sterl. für einen von Schafhäutl in München angegebenen Apparat zur Verarbeitung des Hüttenrauchs auf Schwefelsäure ausgegeben, aber das Unternehmen misslang. Doch dürften damit ähnliche Bestrebungen nicht abgeschnitten sein, und die Aufgabe vielleicht ihrer Lösung in der Anwendung von Flammöfen entgegengehen, bei welchen der saugende Kamin

<sup>1)</sup> So schreibt Dr. Thom. Williams 1854 in seinem „Report on the Copper smoke, its influence on Public Health and the industrial diseases of copper men“ unter Anderm mit Emphase:

„The furnace chimneys of the copper Works, thousands (? d. V.) by number, emit gracefully gyrating white smoky and fleecy columns, which circlingly and wideningly ascend to the upper regions of the atmosphere, thereat to be lost in the purity of invisible air or, marrying art to nature, to be mingled with clouds.“ — Nachdem er das Aufhören der Sumpffieber den Dämpfen der Kupferhütten zugeschrieben, erklärt er wenige Seiten nachher diese wohlthätige Erscheinung durch das Ausfüllen der Moräste mit Schlacken.



durch irgend ein Gebläse ersetzt wird, was um so eher ausführbar sein dürfte, als gerade die Erzröstöfen, welche am meisten Rauch entwickeln, auch den schwächsten Zug besitzen.

### Praktische Gesichtspunkte.

**Rösten.** Als Haupt- und Schlusspunkt ist fest im Auge zu behalten, dass es bei der Erzröstung nicht die Absicht ist, den Schwefel vollständig auszutreiben, dass im Gegentheil das geröstete Erz einen bestimmten Schwefelgehalt besitzen, und mithin im Wesentlichen aus Schwefel, Kupfer, Eisen und Kieselerde bestehen muss.

**Rohsteinschmelzen.** Der bei dieser Schmelzung fallende Stein (*coarse metal*) ist spröde, leicht zu Pulver zu zerreiben; er besitzt einen unebenen, mehr oder weniger körnigen Bruch, ist nicht krystallinisch, aber in der Regel blasig, und von bronzartiger Farbe. Eine Mittelprobe aus 58 verschiedenen innerhalb 14 Tagen dem Röstofen entnommenen Einzelproben fand Le Play zusammengesetzt aus:

Kupfer . . . . .	33,7
Eisen . . . . .	33,6
Nickel, Kobalt, Mangan . .	1,0
Zinn . . . . .	0,7
Arsen . . . . .	0,3
Schwefel . . . . .	29,2
Schlacke, mechan. eingemengt	1,1
	<hr/> 99,6

Napier untersuchte sechs verschiedene Proben, und fand in den beiden, im Kupfergehalt am weitesten abstehenden:

	1.	2.
Kupfer . . .	21,1	39,5
Eisen . . .	33,2	36,4
Schwefel . .	45,5	25,0
	<hr/> 99,8	<hr/> 100,9

Da sich Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Kupfer einander auflösen und in jedem Verhältniss mischen, so erscheint das Aufstellen einer Formel für den Rohstein, wie Le Play gethan, gänzlich müssig.

Die Schlacke besteht aus einer harten, spröden, dichten, undurchsichtigen, schwarzen Grundmasse, welche durch eingesprengt darin sitzende weisse Quarzkörner ein porphyrartiges Ansehen besitzt. Sie ist von unebenem Bruch, mehr oder weniger und meist ungleich blasig. Le Play fand in einer, wie bei dem Rohstein gewonnenen Durchschnittsprobe:

Quarz, eingesprengt . . . . .	30,5	
Kieselerde, gebunden . . . . .	30,0	
Thonerde . . . . .	2,9	
Eisenoxydul . . . . .	28,5	
Kalk . . . . .	2,0	
Bittererde . . . . .	0,6	
Zinn-, Mangan-, Nickel- und Kobalt-Oxyd . . . . .	1,4	
Fluor . . . . .	1,0	2,1
Calcium . . . . .	1,1	
Kupfer . . . . .	0,5	2,0
Eisen . . . . .	0,9	
Schwefel . . . . .	0,6	
		100,0

Nach Le Play ist das Kupfer durchaus als Bestandtheil der eingesprengten Rohsteinpartikeln, niemals aber als Sauerstoffverbindung enthalten. Der Sauerstoff der gebundenen Kieselerde verhält sich zu dem der Basen wie 2 : 1, so dass die Schlacke ihrer Constitution nach sich den  $1\frac{1}{2}$  basischen Silicaten nähert. Le Play ist durch seine Untersuchungen zu einem, für die Theorie der Kupferverhüttung sehr wichtigen und für alle europäischen Arten giltigen Satz gekommen, nämlich zu dem Satz, dass bei Schlacke und Stein, die zu ein und derselben Schmelzoperation gehören, der Schwefelgehalt auf gleiche Gewichtsmengen Kupfer bezogen, in der Schlacke stets grösser ist, als im Stein. Der Verfasser selbst hat Gelegenheit gehabt dieses Verhältniss bei den Schlacken von Wales zu prüfen. Der Stein einer 14tägigen Schmelzung in einem Ofen enthielt im Durchschnitt 34,6 Kupfer, und 29,8 Schwefel. Die zugehörige Schlacke im Mittel 0,5 Kupfer und 0,6 Schwefel. Auf gleich viel Kupfer kommen daher im Stein 10, in der Schlacke 14 Schwefel. Zwei Proben Schlacke vom Rohschmelzen in den Hafodhütten enthielten die eine 0,45, die andere 0,61 Kupfer.

Le Play hat geglaubt, den Ueberschuss an Schwefel als mit dem Eisen zu Einfach-Schwefeleisen, und dieses als wirklich mit der Kieselerde zu einem Sulphosilicat chemisch verbunden betrachten zu müssen, und daraus die Abwesenheit der Kupferoxyde in der Schlacke erklärt. Zwar giebt der blosse Augenschein solcher Schlacken an die Hand, dass jedenfalls ein grosser Theil des kleinen Kupfergehalts der Schlacke in Gestalt von sehr kleinen Rohsteinpartikeln in der Schlacke enthalten ist, doch ist nirgends nachgewiesen, dass dies mit dem ganzen Kupfergehalt der Fall. Andererseits ist ebenso wenig nachgewiesen, dass der Schwefel, welchen die Schlacke mehr enthält als der Stein, wirklich als Schwefeleisen, und dieses wirklich als Sulphosilicat vorhanden ist. Gesetzt auch, die Abwesenheit von Kupferoxyden in der Schlacke sei dargethan, so liesse sich diese Erscheinung einfacher erklären, denn im Verlauf der Schmelzung würde ja ohne Zweifel alles in die Schlacke gekommene

Kupferoxyd durch die umfassende Berührung mit dem Schwefeleisen des Steins in Halbschwefelkupfer verwandelt und aus der Schlacke entfernt werden. Mithin ist die Auslegung Le Play's nicht einmal eine nothwendige.

### Specifisches Gewicht der Proben vom Rohschmelzen.

Das specifische Gewicht der Schlacke und des Steins ist im gepulverten Zustand wie folgt:

Specif. Gewicht des Rohsteins zu 33,7 Proc. Kupfer	. . .	4,56
Specif. Gewicht der Schlacke mit 1,5 „ Rohstein		
und 30,5 „ Quarz	. . .	3,21

**Schlussfolgerungen.** Die Zusammensetzung der beiden Producte der Roharbeit zeigt, dass die erdigen Beimengungen des Erzes (Gangart u. s. w.) vollständig, und das Eisen zu einem guten Theil in die Schlacke gehen, während andererseits der ganze Kupfergehalt bis auf den sehr kleinen Gehalt der Schlacke in dem Stein verbleibt, dessen Kupfergehalt sich dadurch auf den des reinen Kupferkieses erhöht. Ein Theil des Quarzes aus dem Erz verbindet sich mit dem Eisenoxydul — welches theilweise aus dem Erz, theilweise aus der zugesetzten Schlacke (*metal slag*), eines an Eisenoxydul viel reicheren Silicats als die Rohschlacke (*ore furnace slag*) stammt —; ein anderer Theil des Quarzes bleibt un- (aufgelöst in der Schlacke eingesprengt. Der ganze etwaige Gehalt des gerösteten Erzes an Kupferoxyd verwandelt sich in Schwefelkupfer, und geht so in den Stein (*regulus*) über, vermöge der doppelten Einwirkung des Schwefeleisens und der Kieselerde. Das Eisen ist in dem Erz als Oxydul, als Oxyd und ohne Zweifel auch als Oxydoxydul enthalten. Die Schwefelmetalle in dem gerösteten Erz sind reicher an Schwefel, als der Stein vom Rohschmelzen und es muss daher nothwendig Schwefel beim Schmelzen verloren gehen. Bei der Erhitzung irgend eines Eisenoxydes mit überschüssigem Schwefel wird Einfach-Schwefeleisen unter Entwicklung von schwefliger Säure gebildet; Oxydoxydul dagegen, oder Eisenoxyd mit Kieselerde und so viel Schwefel erhitzt, als erforderlich ist, um den über das Oxydul hinausgehenden Sauerstoff zu binden, bildet lediglich kieselsaures Eisenoxydul; man sieht also leicht ein, warum das Eisenoxyd des calcinirten Erzes zu Oxydul reducirt wird. Während der Schmelzung beobachtet man reichliche Entwicklung von schwefliger Säure aus der fließenden Masse. Das als Silicat in der als Zuschlag beim Schmelzen zugesetzten Schlacke enthaltene Kupfer wird ebenfalls in Schwefelkupfer verwandelt und geht in den Rohstein; denn kieselsaures Kupfer und ein Ueberschuss von Schwefeleisen zersetzen einander in der Glühhitze zu kieselsaurem Eisenoxydul und Schwefelkupfer. In ähnlicher Weise erklärt sich die Zugutemachung des im Herd und im Ofenmaterial enthaltenen Kupferoxyds, welche man zuweilen zuschlägt.

**Rösten des gekörnten Rohsteins.** Nach Le Play vermindert sich der Schwefel durch die Calcination eines Rohsteins, welcher aus:

Kupfer . . . . .	33,7
Eisen . . . . .	34,2
Sonstigen Metallen . . .	1,5
Schwefel . . . . .	29,5
anhängenden Schlacken . .	1,1
	<hr/> 100,0

besteht, auf 16,4. Er berechnet aus diesem Abgang an Schwefel eine Zusammensetzung des calcinirten Rohsteins, worin neben unverändertem Rohstein, Eisen und Kupfer im Zustand des Oxyds vorkommen.

Napier giebt Nachstehendes als die Analyse richtiger Durchschnittsproben:

	Rohstein.	Calcinirter Rohstein.
Kupfer . . . . .	32	33
Eisen . . . . .	36	36
Schwefel . . . . .	25	13
Sauerstoff . . . . .	—	11
Unaufgeschlossenes .	7	7
	<hr/> 100	<hr/> 100

Allein die ungenaue Form dieser Analyse ist nicht besonders danach angethan, Vertrauen einzuflossen. Immerhin steht fest, dass während der Röstung des Steins abermals viel Schwefel als schweflige und als Schwefelsäure verflüchtigt wird.

**Schmelzen des Rohsteins.** Die Zusammensetzung der Producte dieser Schmelzung wechseln je nach der Menge des Kupferoxyds in dem mit dem Rohstein verschmolzenen Zuschlag. Nur in dem Fall, wenn derselbe aus hinreichend okrigen Erzen, wie die australischen, neben den Schlacken der folgenden Processe besteht, nimmt der fallende Concentrationsstein diejenige Beschaffenheit an, welche man mit „*white metal*“ bezeichnet. Eine Probe desselben, möglichst frei von Blasenräumen und von dem specif. Gewicht 5,70, enthielt nach Le Play:

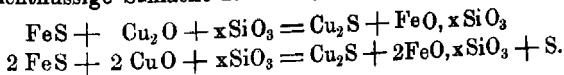
Kupfer . . . . .	77,4
Eisen . . . . .	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan . . .	Spur
Zinn, Arsen . . . . .	0,1
Schwefel . . . . .	21,0
Schlacke und Sand. . . . .	0,3
	<hr/> 99,5

Ein Durchschnitt aus verschiedenen, während vierzehntägiger Schmelzung gesammelter Varietäten von *white metal*, ergab ihm 73,2 Proc. Kupfer.

Die Zusammensetzung dieses Concentrationssteins nähert sich ziemlich dem des Halbschwefelkupfers, welches 19,5 Schwefel auf 80,5 Kupfer verlangt. Die Schlacke dieses Schmelzprocesses hat sehr viel Aehnlichkeit mit gewissen Schlacken des Eisenprocesses. Sie ist spröde, dicht, und öfters sehr krystallinisch; ihr Bruch ist uneben, mehr oder weniger muschlig, körnig oder deutlich krystallinisch; hier und da, besonders nach der Oberfläche, mit von Gas herrührenden Blasen. Die Farbe der Schlacke ist auf dem frischen Bruch blaugrün, sonst etwas irisirend, vom Blaugrauen ins Bronze-gelbe mit einigem Metallglanz. Hier und da, besonders nach dem Boden zu, geben sich durch ihren höheren Metallglanz feine, eingesprengte Körner von Stein zu erkennen. Le Play giebt folgende Analyse von dieser Schlacke:

Kieselerde . . . . .	33,8						
Thonerde . . . . .	1,5						
Eisenoxyd . . . . .	56,0						
Kupferoxyd . . . . .	0,9						
Sonstige Oxyde . . . . .	2,1						
Kalk . . . . .	1,4						
Bittererde . . . . .	0,3						
Anhängender Stein	<table> <tr> <td>Kupfer . . . . .</td><td>2,9</td></tr> <tr> <td>Eisen . . . . .</td><td>0,3</td></tr> <tr> <td>Schwefel . . . . .</td><td>0,8</td></tr> </table>	Kupfer . . . . .	2,9	Eisen . . . . .	0,3	Schwefel . . . . .	0,8
Kupfer . . . . .	2,9						
Eisen . . . . .	0,3						
Schwefel . . . . .	0,8						
	<hr/> 100,0						

Diese Schlacke enthält, wenn sie an Kupferoxyd reich ist, 2,7 Proc. Der Verfasser selbst fand in einer andern von den Hafodhütten 1,83 Proc. Das *White-metal* ist seiner Zusammensetzung nach als ein so gut wie ganz von Schwefeleisen befreiter Rohstein zu betrachten. Dasselbe Resultat würde direct durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von Rohstein, Kupferoxyd und Kieselerde erhalten worden sein, in einem solchen Verhältniss, dass der Sauerstoff des Kupferoxyds gerade hinreicht, das Eisen des Rohsteins in Oxydul zu verwandeln, und die Kieselerde hinreicht, damit eine leichtflüssige Schlacke zu bilden, etwa nach folgenden Formeln:



Die Röstung des gekörnten Rohsteins geht darauf hinaus, einen Theil des Schwefels durch Sauerstoff zu ersetzen, also ein Product zu erzeugen, welches aus Kupfer, Eisen, Schwefel und Sauerstoff besteht. Dazu kommen Oxyde des Kupfers in der zugeschlagenen Schlacke und den ockrigen Erzen. Der calcinirte Stein, die zugeschlagenen Schlacken beiderlei Art, und wahrscheinlich auch das zugeschlagene Erz enthalten Eisenoxyd; seine Gegenwart ändert jedoch an dem Resultate nichts; denn in den Schlacken ist und bleibt es mit der Kieselerde verbunden. Das nicht mit Kieselerde verbundene Eisenoxyd wird von dem überschüssigen Schwefel (denn es ist mehr

an solchem vorhanden nach der Analyse, als zur Bildung von Halb-Schwefelkupfer nöthig) zu Eisenoxydul unter Entwicklung von schwefliger Säure reducirt. Es genügt daher, um eine klare Einsicht über die Bildung des *White-metal* und der damit zusammenhängenden Reactionen zu gewinnen, wenn man lediglich die aufeinander wirkenden Mengen von Kupfer, Eisen, Schwefel und Sauerstoff betrachtet, abgesehen von der Art, wie sie in den zugesetzten Materialien chemisch gebunden sein mögen. Die Kieselerde, welche in Verbindung mit dem Eisenoxydul die Schlacke bildet, kommt nicht bloss von der zugesetzten Schlacke, sondern auch von dem Erz und von den Ofenwänden her.

Eine genaue innige Mischung der Bestandtheile der Beschickung in obigem Sinn würde im Grossen, auch wenn sie ausführbar wäre, keineswegs Vortheile bringen. Es würde zunächst dabei die Sohle des Ofens lange Zeit der Einwirkung der Oxyde des Eisens und Kupfers ausgesetzt sein, und folglich stark angegriffen, während in der Wirklichkeit der dem calcinirten Rohstein anhängende unveränderte Rohstein rasch niederschmilzt, sich auf der Sohle des Ofens sammelt und sie bedeckt. Ferner würde sich leicht metallisches Kupfer ausscheiden, was man in diesem Stadium der Verhüttung zu vermeiden sucht, weil es noch zu unrein ausfällt. Derselbe Uebelstand tritt natürlicher Weise auch beim gewöhnlichen Verfahren ein, wenn ein Ueberschuss von ockrigen Erzen vorhanden ist.

In dem ersten Stadium des in Rede stehenden Processes bildet sich ein Stein von viel geringerem Kupfergehalt als das *White-metal*; er bildet sich, bevor die auf seiner Oberfläche liegenden Substanzen, welche viel Kupferoxyd in Verbindung mit Kieselerde enthalten, gehörig in Fluss gekommen sind. Ist dies der Fall, so beginnt ein Austausch des Kupfersilicats in der Schlacke und des Schwefeleisens im Stein, in der Art, dass der Stein stets reicher an Kupfer und ärmer an Schwefeleisen wird. Le Play sagt: „Das Kupferoxyd wirkt vorzugsweise auf Schwefeleisen und Schwefelkupfer, so dass metallisches Kupfer, Eisenoxydul und schweflige Säure entsteht. Da aber die unzersetzen Schwefelmetalle das Kupfer auflösen, weil sie noch nicht damit gesättigt sind.“ Die Fähigkeit dieser Schwefelmetalle, also des Schwefeleisens und Schwefelkupfers, Kupfer aufzulösen, ist indessen noch nicht nachgewiesen.

**Blue-metal.** Man darf nicht voraussetzen, dass es immer möglich sein wird, die Zusammensetzung der Beschickung so zu treffen, dass der Stein, wie in dem *White-metal* obiger Analyse, so nahezu die Mischungsverhältnisse des Einfach-Schwefelkupfers besitzt. Fehlt es an ockrigen Erzen, so nimmt der Stein eine andere Beschaffenheit an, welche man der blauen Farbe wegen mit „*Blue-metal*“ bezeichnet. Sind die ockrigen Zuschläge im Ueberschuss, so wird etwas Kupfer reducirt, und ein dem *White-metal* sehr ähnlicher Stein erzeugt, welcher sich jedoch dadurch unterscheidet, dass seine Oberfläche mit zahlreichen kleinen Auswüchsen bedeckt ist, was ihm den Namen „*Pimple-metal*“ gegeben hat. Das *White-*

*metal* geht mit zunehmendem Eisengehalt allmählig ohne feste Grenze in das *Blue-metal* über.

Das *Blue-metal* ist spröde, von unebnem Bruch, seine Farbe, wenn man es heiss zerschlägt, tief rothblau, wenn man es kalt zerschlägt, mehr purpur- und bronzeähnlich. Es hat nahezu Metallglanz. Unter dem Vergrößerungsglas erkennt man durch die ganze Masse eingesprengte, sehr kleine, glänzende, metallische, dem Kupfer ähnliche Theilchen; diese und die rothblaue Farbe der Grundmasse vermischen sich für das unbewaffnete Auge.

Le Play giebt folgende Zusammensetzung als die mittlere der in einer Woche erhaltenen verschiedenen Varietäten von *Blue-metal*.

Kupfer . . . . .	56,7
Eisen . . . . .	16,3
Nickel mit Spur von Mangan . .	1,6
Zinn mit Spur von Arsenik . .	1,2
Schwefel . . . . .	23,0
Anhängende Schlacke. . . . .	0,5
	<hr/>
	99,3

Eine der von Napier mitgetheilten Analysen desselben Körpers stimmt damit sehr nahe überein.

Die zugleich mit dem *Blue-metal* fallende Schlacke fällt mit der dem *White-metal* entsprechenden ganz zusammen, nur ist es wahrscheinlich, in Verhältniss des grösseren Eisengehalts im Stein ärmer an Kupferoxyd.

In der vorstehenden Analyse des *Blue-metal* würde, um Kupfer und Eisen, dieses in Halb-Schwefelkupfer, jenes in Einfach-Schwefeleisen zu verwandeln, 23,64 Schwefel nöthig sein; die Analyse giebt mithin, abgesehen von dem, was die übrigen Metalle verlangen, um 0,64 Schwefel zu wenig. Dieser Abgang ist nur scheinbar, denn das *Blue-metal* enthält stets metallisches Kupfer, in eigenthümlicher Weise durch die Masse vertheilt. Diese Kupfertheilchen sind niemals runde schrotartige, sondern stets eckige Körner, aber nur durch Vergrößerung erkennbar. In den Blasenräumen blüht das Kupfer in Gestalt von zarten, moos- oder haarartigen Fäden aus. Es erscheint, wie schon Le Play bemerkt, auffallend, dass das metallische Kupfer im *Blue-metal* als Regel, im *White-metal* als Ausnahme auftritt, während doch das *Blue-metal* nothwendig die Zwischenstufe zwischen dem Rohstein und dem *White-metal* vorstellt, und metallisches Kupfer erst bei derjenigen Operation ausgeschieden wird, welche auf die *White-metal*-Operation folgt. Man sollte, wenn sich Kupfer im *White-metal* findet, im *Blue-metal* nicht weniger, sondern mehr davon erwarten. Wäre Kupfer schon in dem Ofen im flüssigen Regulus vorhanden gewesen, so würde es, wie kaum zu bezweifeln steht, jedenfalls sich abgeseigert oder in Tropfen (Kügelchen) ausgeschieden haben. Andererseits ist nicht einzusehen, warum das Kupfer, welches im erkalteten Stein frei vorhanden ist, im geschmolzenen Stein gebunden gewesen sein soll; um so mehr, als der Schwefel

nach obiger Berechnung nur in unzureichender Menge vorhanden ist. Folgende von Plattner aufgeführte Thatsache wirft jedoch einiges Licht auf diesen Widerspruch. Kupferstein von schwarzblauer Farbe, aus  $x\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$  bestehend, besitzt im geschmolzenen Zustande die Eigenschaft, eine kleine Quantität metallisches Kupfer aufzulösen. Bei rascher Erkal tung scheidet sich dasselbe nicht ab, sondern giebt nur dem Stein eine grauliche Farbe und eine feinkörnige Oberfläche; bei langsamem Erkalten hingegen scheidet sich in den Höhlungen Kupfer fadenförmig aus, während der Stein seine blauschwarze Farbe wieder annimmt. Nach Plattner's Ansicht beruht diese Erscheinung darauf, dass das Einfach-Schwefeleisen während des Schmelzens einen Theil seines Schwefels (während es zu  $\text{Fe}_2\text{S}$  wird) an das metallische Kupfer zur Bildung von Halb-Schwefelkupfer abgiebt, welches letztere bei raschem Erkalten als solches im Stein verbleibt; bei langsamem Erkalten dagegen giebt es seinen Schwefel wieder zur Bildung von Einfach-Schwefeleisen her, unter Abscheidung von metallischem Kupfer, besonders in den Höhlungen. Diese sollen weniger von Gasblasen, als von der starken Zusammenziehung des Steins beim Erkalten herühren (?) <sup>1)</sup>.

Folgende Versuche wurden vom Verfasser angestellt, um das Auftreten des Kupfers in den Steinen zu erklären.

1. Eine charakteristische in ihrer ganzen Substanz mit Kupfer durchsetzte Probe von Blue-metal wurde in einem kleinen bedeckten Tiegel unter Holzkohle bei heller Rothglühhitze geschmolzen, und der Tiegel, nachdem der Inhalt flüssig geworden war, ins Wasser gestürzt, um ihn möglichst rasch abzukühlen. Die Probe war vollkommen geschmolzen, die Oberfläche, welche mit dem Tiegel in Berührung gewesen, enthielt zahlreiche offenbar von Gas herrührende Blasen und zeigte vorwiegend eine kupferrothe Farbe, welche dem Anschein nach von äusserst kleinen Theilchen metallischen Kupfers stammte, indem die Fläche durch Reiben mit einem harten Körper Kupferfarbe und Metallglanz annahm. Ähnlich war die Bruchfläche beschaffen, nur nach der Oberfläche zu reicher an Kupfer.

2. Man wiederholte dieselbe Schmelzung, liess jedoch den Tiegel in der Luft langsamer erkalten; die gut geflossene Probe zeigte im Allgemeinen die Erscheinungen wie Nr. 1, besonders waren zahlreiche Blasen auf der Oberfläche, auf der Innenseite mit Kupferausblühungen ausgekleidet. Der Bruch war weniger muschlig, und von einer ins Purpurrothe gehenden grauen Farbe, welche je nach dem Winkel, unter welchem man die Oberfläche betrachtet, verschieden spielt; unter der Loupe liessen sich sehr feine, gleichmässig vertheilte Partikeln von metallischem Kupfer erkennen.

<sup>1)</sup> Der Verfasser hält das bekannte Verhalten des mit Kupfer roth gefärbten Glases, welches nach dem Schmelzen rasch erkaltet, mit grünlicher Farbe unverändert bleibt, langsam abgekühlt (oder wenn es kalt ist, langsam angewärmt) aber eine intensive, blutrothe Farbe annimmt, für einigermassen analog. Auch Goldrubin- und Milchglas besitzen ähnliche Eigenschaften.



3. Man schmolz denselben Stein in einem doppelten Tiegel, mit einer dazwischen befindlichen Schicht von Anthracitpulver, und liess, nachdem die Masse in Fluss gekommen, den Tiegel im verschlossenen Ofen bis zum andern Tag erkalten. Auch bei diesem Versuch fand sich die Oberfläche (an der Tiegelwand) und die Blasenräume wie in Nr. 2, ebenso der Bruch, nur weniger ins Rothe ziehend. Mit der Loupe unterschied man auf dem Bruch eine Menge eckiger Punkte oder Körner vom Ansehen des Kupfers.

4. Man stellte durch Zusammenschmelzen von Kupfer (*best selected*) mit Schwefel Halbschwefelkupfer, und durch Zusammenschmelzen von Eisenblech mit Schwefel, Schwefeleisen<sup>1)</sup> dar. Aus beiden Präparaten bereitete man durch Zusammenreiben eine Mischung im Verhältniss von 7:3. Von dieser Mischung wurden 600 Gew.-Thle. mit 120 Gew.-Thln. fein zertheiltem Kupfer (durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff) zusammengerieben und bei der hellen Rothglühitze in einem, von Anthracitpulver vollständig bedeckten Thontiegel niedergeschmolzen. Die Oberfläche des wohlgeflossenen Products enthielt eine Menge blasenartiger Vertiefungen, von der Grösse eines Stecknadelknopfes und kleiner, welche meist fadenförmiges Kupfer einschlossen. Der Bruch zeigte sich überall mit feinen Kupfertheilchen in Gestalt von eckigen Körnern oder Blättchen durchsetzt, insbesondere der krystallinische Kern, welcher unter dem Mikroskop als eine Mischung von Mooskupfer mit Steinkrystallen erschien. Runde Kupferkörner von eingeschlossenen Metallkörnern waren nicht vorhanden.

5. Man wiederholte den vorigen Versuch mit 500 Gew.-Thln. jener Mischung und 50 Gew.-Thln. Kupfer. Das Resultat blieb dasselbe wie bei Nr. 4.

6. Man schmolz 500 Gew.-Thle. der Mischung Nr. 4 ohne metallisches Kupfer, dennoch war das Resultat dasselbe wie in Nr. 4, d. h. überall Ausscheidungen von metallischem Kupfer.

7. Man schmolz 250 Gew.-Thle. der Mischung Nr. 4. mit 250 Gew.-Thln. Halb-Schwefelkupfer, in einem in Anthracitpulver eingebetteten Thontiegel. Die Probe zeigte, wie die vorigen, Kupferausscheidungen, hauptsächlich in den zahlreichen Blasenräumen.

8. Man mengte die Mischung von Nr. 4 mit einem Ueberschuss von Schwefel, und schmolz im einfachen Thontiegel bei der hellen Rothglühitze. In der geschmolzenen Masse, welche in der Mitte deutliche Krystalle von Stein zeigte, und aus zweierlei verschiedenen Steinen zu bestehen schien, liess sich selbst mit der Loupe die Gegenwart von eingesprengtem oder ausgeblühtem Kupfer nicht nachweisen.

9. Eine Mischung von 300 Gew.-Thln. Halb-Schwefelkupfer mit 136 Gew.-Thln. Eisenkies von South Wheal Frances wurde unter gleicher Behandlung wie die Mischung Nr. 4 geschmolzen. Die Oberfläche des wohlgeschmolzenen Productes war zwar frei von Kupfer, aber der Bruch

<sup>1)</sup> Es enthielt 6,46 Proc. weniger Schwefel, als das Einfach-Schwefeleisen.

zeigte eine ins Rothe gehende Bronzefarbe mit hohem Metallglanz, theils fleckenweise in blaugrauem Grund, theils gleichförmig, eine Farbe, welche sich unter dem Mikroskop als eine reichliche Färbung von feinzertheiltem Kupfer in die Grundmasse zu erkennen gab.

10. Man schmolz von demselben Halb-Schwefelkupfer in einem bedeckten, in Anthracitpulver gebetteten Kohlentiegel. Die Höhlungen im Inneren und an der Oberfläche der Masse zeigten isolirte, anscheinend krytallisirte kupferähnliche Theilchen.

11. Halb-Schwefelkupfer mit grossem Ueberschuss von Schwefel wie vorher geschmolzen, zeigte an der Oberfläche und an der Tiegelseite Metalltheilchen, auf dem Bruch nur in einer einzigen darin vorhandenen Blase.

12. Eine Mischung von 500 Gew.-Thln. Halb-Schwefelkupfer und 100 Gew.-Thln. Kupferdrehspänen wurde in bedecktem Tiegel unter der Muffel strenger Hitze ausgesetzt, und möglichst rasch abgekühlt. Das Kupfer hatte sich als König am Boden abgeschieden; das Schwefelkupfer war völlig frei davon.

13. Bei langsamer Abkühlung gab dieselbe Masse ebenfalls einen Kupferkönig, und an der Oberfläche konnten einzelne ausgeschiedene Kupfertheilchen unterschieden werden, welche jedoch nicht die Form von Moos besaßen.

14. Gekörntes Kupfer (*feathered shot* von *best selected*) wurde in einem Cornwalltiegel mit starkem Ueberschuss von Stangenschwefel geschmolzen, im Schmelzen (unter sorgfältiger Vermeidung des Eisens) mit einem Holzstab gut umgerührt, dann mit Holzkohlen bedeckt und zum Abkühlen stehen gelassen. Der Bruch der Probe zeigte Blasenräume bis zu  $\frac{1}{4}$  Zoll im Durchmesser und kleinere. In verschiedenen derselben, grossen wie kleinen, fanden sich Kupferfäden. In der Masse eingesprengtes Kupfer liess sich jedoch nicht erkennen.

Dieser letztere Umstand lässt sich nicht gut mit dem Resultat in Einklang bringen, worauf die drei letzteren Versuche hinweisen, mit der That-  
sache nämlich, dass das Halbschwefelkupfer in der Hitze etwas Kupfer aufnimmt und beim Abkühlen wieder abgiebt, denn die in den Blasenräumen enthaltenen Kupferfäden können sehr möglicherweise von der Einwirkung von Gasen herrühren.

Le Play hat aus einer Reihe von Beobachtungen für das Auftreten des metallischen Kupfers im *Blue-metal* eine Erklärung gegeben, von welcher wir hier die Hauptpunkte zusammenfassen.

Das metallische Kupfer, dessen Auftreten das *Blue-* und *Red-<sup>1)</sup> metal* charakterisirt, ist nicht während der Schmelzung vorhanden, sondern scheidet sich erst aus dem Stein ausserhalb des Ofens ab. Nach dem Abstieg

<sup>1)</sup> Unter *Red-metal* verstehen einige Kupferschmelzer einen Stein, welcher zwischen dem Rohstein und *Blue-metal* in der Mitte liegt, also mehr Eisen enthält als der letztere.

fahren die beiden Ofenproducte, der Stein und die Schlacke, noch eine Zeitlang fort in den Formen aufeinander einzuwirken in der Art, dass sie Kupfer und Eisen gegen einander austauschen. Mit der sinkenden Temperatur jedoch tritt ein Punkt ein, wo die Temperatur des noch vollkommen flüssigen Steins dem Erstarrungspunkt des Kupfers entspricht. Von diesem Punkt an wird jene Reaction einseitig. Das Eisen des Steins verbindet sich noch mit dem Sauerstoff von dem Kupferoxydul der Schlacke, aber das Kupfer vermag sich nicht mehr mit dem Schwefel, den das Eisen abgibt, zu verbinden, und wird daher gezwungen sich metallisch auszuscheiden, und zwar äusserst fein zertheilt zu Körnern und dergleichen, weil die vorhandene Temperatur nicht zureicht, es in grössere Massen zusammen zu schmelzen. Das Phänomen findet daher während derjenigen Periode der Abkühlung statt, wo der Stein bereits bis zum Schmelzpunkt des Kupfers abgekühlt ist, aber beide Bestandtheile an ihrer Berührungsfläche noch flüssig sind. Diese Erklärung stützt sich auf folgende Beobachtungen:

1. Bei der Weissglühhitze, oder wenigstens einer ihr nahestehenden Temperatur des Ofens, wie sie bis zum Abstechen der Schmelzproducte herrscht, ist es nicht zu begreifen, warum das fadenförmige Kupfer, wie es sich im Stein vorfindet, nicht zusammengeschmolzen und als *Regulus* abgeschieden sein sollte.

2. Wenn wir das *Blue-metal* beim Abstechen so in die Formen leiten, dass ein Theil wie gewöhnlich unter der Schlacke, ein anderer frei von Schlacke erkaltet, so findet sich die Kupferausscheidung immer nur da, wo der Stein die Schlacke berührt und umgekehrt.

3. Weil Proben von *Blue-metal* von äusserlich ganz gleicher Beschaffenheit sehr ungleiche Mengen metallisches Kupfer enthalten können, wovon man den Grund in dem ungleichen Gehalt der Schlacke an Kupferoxydul zu suchen hat, so muss man erwarten, dass — gleichen Gehalt von Schwefeleisen vorausgesetzt — das ausgeschiedene Kupfer in dem Stein proportional ist dem Kupferoxydul in der Schlacke. Die Analysen haben diese Voraussetzung bestätigt.

4. Le Play gelang es, nach Willkür auf die Ausscheidung von metallischem Kupfer einzuwirken, indem er entweder einem sehr vorgeschrittenen *White-metal* Schwefeleisen, oder einer an Kupferoxydul armen Schlacke Kupferoxydul zusetzte.

5. Le Play machte in die Mitte der Grube, in welche der Inhalt des Ofens abgestochen wird, eine Vertiefung, die sich beim Abstechen mit Stein (*regulus*) anfüllte, worüber eine Decke von 0,25<sup>m</sup> Schlacke lag. Er brachte nun, unmittelbar nach dem Abstich in den *Regulus* eine, je nach der Natur der Schmelzproducte, grössere oder kleinere Menge von Rohstein (*coarse metal*) und in die darüber befindliche Schlacke eine äquivalente Menge von kieselsaurem Kupferoxydul. Er bedeckte endlich, sobald nur die Schlacke anfang oberflächlich zu erstarren, das Ganze mit Holzkohlenpulver und Sand, um eine möglichst langsame Abkühlung zu erzwingen.

In einem derartigen Versuch hatte sich an der Grenze zwischen Stein und Schlacke eine ganz und gar mit Kupferfäden von ausserordentlicher Feinheit und lebhaftem Farbenspiel ausgefüllte Druse von etwa 20 CC. Inhalt gebildet. Jene Fasern waren nicht viel weniger biegsam, als Fäden von Baumwolle und das Ganze etwa von derselben Weichheit, wie ein Bündel ungesponnenen Flachses. Das Kupfer dieser Fasern war von folgender Zusammensetzung:

Kupfer . . . . .	98,2
Eisen . . . . .	0,4
Nickel . . . . .	0,6
Sand, Kohle . . . .	0,2
	<hr/> 99,4

Gegen diese Beobachtungen und Schlussfolgerungen von Le Play lässt sich Manches erinnern. Zunächst ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass mit ausgeschiedenem Kupfer reichlich imprägnirtes *Blue-metal* beim Umschmelzen, auch bei höheren Temperaturen niemals das Kupfer in Gestalt eines Königs abscheidet (S. 412 ff.). Gegen die Grundbeobachtung Le Play's lässt sich auf die Autorität der erfahrensten Schmelzer einwenden, dass das *Blue-metal*, wenn es ohne Schlackenbedeckung erkaltet, deswegen keineswegs frei an ausgeschiedenem Kupfer ist. Ebenso, dass wenn man *Blue-metal* sorgfältig unter dem Mikroskop betrachtet, man es stets durch die ganze Masse hindurch mit ausgeschiedenem Kupfer durchsetzt findet, welches gleichmässig vertheilt, nicht aber bloss an der Berührungsfläche mit der Schlacke angehäuft ist, oder von da vorwiegend ausgeht. Ferner ist die Abhängigkeit des ausgeschiedenen Kupfers im Stein und des Kupferoxyduls in der Schlacke von wenig Gewicht, denn das abgeschiedene Kupfer hängt von dem Schwefeleisen des Steins ab, welcher andererseits auch das Kupferoxydul der Schlacke bestimmt. Die Rolle, die daher Le Play dem Kupferoxydul der Schlacke zuschreibt, ist nur das Spiegelbild von der Rolle des Schwefeleisens im Stein. Weiterhin muss man sich erinnern, dass metallisches Kupfer durch Zusatz von Schwefeleisen zum Halbschwefelkupfer auch ohne die Mitwirkung der Schlacke ausgeschieden wird. Auch liegt einiger Widerspruch in dem hierauf bezüglichen Versuch Le Play's, denn wenn er einerseits der aus dem Ofen abgezogenen Schlacke Kupferoxydul einverleibt, so setzt dies eine sehr hohe Temperatur voraus, bei welcher Temperatur andererseits das Kupfer unter Bildung von Tropfen und Körnern geschmolzen sein würde. Endlich scheint die Thatsache, dass Blasenräume in jedem Theil der Gussstücke von *Pimple-metal* mit Kupferfäden erfüllt sind, sowie dass diese Fäden von den Gussstücken sogar abwärts in den Sand auswachsen, gegen die Mitwirkung der Schlacke zu sprechen.

Alles zusammengenommen, scheint daher die Erklärung Plattner's von der Ausscheidung des Kupfers die richtigere zu sein, denn nach ihr erscheint die Vertheilung des Kupfers durch die ganze Masse hindurch vollkommen natürlich und der Ausscheidung und Vertheilung von Gra-

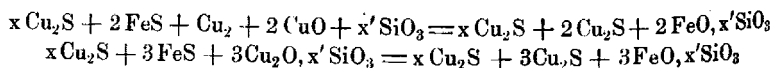
phit im Roheisen vollkommen analog. Man pflegt jene eigenthümlichen Anhäufungen von fadenförmigem Kupfer in den Blasenräumen der Gussstücke auf den Kupferhütten

**Mooskupfer** zu nennen. Nach Edmond zeigt es sich beim Verhütten der Erze von Cornwall selten; häufiger, wenn sie mit einem Zuschlag von irischem Erz verschmolzen werden; am häufigsten, wenn fremde Erze mit verhüttet werden. Man beobachtet es vorzugsweise, und von der feinsten Beschaffenheit beim *Pimple-metal*, wo alle Höhlungen damit angefüllt sind und die Fäden von den Gussstücken abwärts in den Formsand gehen. Zuweilen findet sich einiges von mehr drahtartiger Beschaffenheit an der oberen Fläche der Gussstücke. Auch in den in der Schlacke eingesprengten Körnern von Stein findet sich Mooskupfer, und die Gussstücke aus dem Schmelzofen für calcinirte Erze sind an ihrer Oberfläche mit Mooskupfer so dicht wie die Fasern des Sammets und von dunkler Farbe überzogen. Die Dicke wechselt von den feinsten Fäden bis zu solchen von  $\frac{3}{16}$  Zoll Durchmesser. Bei ausgezeichneten Proben hat man eine Länge bis zu 5 Zoll beobachtet. Unter dem Mikroskop erscheinen die Fäden mit Linien oder Furchen nach der Länge versehen, gleichsam wie Bündel von noch feineren Fasern. Zuweilen findet man zusammenhängende Schichten von ausgeschiedenem Kupfer, welche aus dicht zusammengepressten Fasern besteht. In einer solchen Schicht von  $\frac{5}{8}$  Zoll Dicke konnte man sehen, wie die Fasern von beiden gegenüberliegenden Flächen hervorgedrungen, sich in der Mitte begegneten. In der Fläche, wo die beiderseitigen Enden aneinander stossen, sind die Fasern mehr oder weniger gedreht oder gewunden. Die Farbe der Fasern wechselt selbst in dem nämlichen Stück vom Messinggelben bis ins Rubinrothe. Zuweilen ist sie blassgrau wie bei leichtangelaufenem Silber. Was die Art der Entstehung dieser Fasern anbelangt, so erscheinen sie deutlich wie mit Gewalt durch eine enge Oeffnung gepresst. Diese Durchpressung müsste selbstredend bei einer Temperatur unterhalb dem Schmelzpunkt des Kupfers stattgehabt haben, denn sonst würden die Fäden wieder zu Tropfen zusammengelaufen sein. Hierin liegt eine grosse Analogie mit dem bekannten faserförmigen gediegenen Silber, dessen Structur mit der des Mooskupfers unter dem Mikroskop identisch ist. Wenn man feinertheiltes Schwefelsilber in einem Strom von Wasserstoff bei einer Temperatur erhitzt, welche hinreicht, das Schwefelsilber zu erweichen, nicht aber das Silber zu schmelzen, so sieht man selbst aus kleineren Körnern von Schwefelsilber lange zarte Fasern hervorwachsen. Da die Körner des Schwefelsilbers dabei weich sind, und ganz und gar frei liegen, so schliesst dies die Vorstellung aus, als seien die Fasern das Resultat eines von aussen wirkenden Drucks, etwa wie bei der Fabrikation der Macaroninudeln. Es muss daher im Innern des Schwefelmetalls eine Kraft wirken, welche die Silbertheile zwingt im Moment ihres Freiwerdens sich reihenweise zu Fasern zusammenzulegen.

Das Mooskupfer ist bekannt für seine Reinheit, welche es beibehält, gleichviel, ob es von reinen oder unreinen Erzen stammt. Zu der Seite 416 gegebenen Analyse von Le Play mögen folgende von Napier hier eine Stelle finden; Nr. 1 ist messinggelbes, Nr. 2 rothes Faserkupfer:

	1.	2.
Kupfer . . . . .	98,5	99,0
Schwefel . . . . .	0,4	0,4
Zinn, Antimon etc. . .	1,0	0,5
Eisen . . . . .	Spur	Spur
	<hr/> 99,9	<hr/> 99,9

Wäre das Faserkupfer bei einer über seinem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur frei geworden, so würde es beim Absitzen in den flüssigen Stein das Schwefelzinn und Schwefelantimon mehr oder weniger vollständig reducirt, und eine unreine Kupfermasse (*copper-bottom*) gebildet haben. Durch Schmelzen des *Blue-metal* in Berührung mit kupferoxydulreichen Schlacken, oder ockrigen, kieselhaltigen Erzen, verwandelt es sich in *White-metal*. Da das *Blue-metal* aus Halb-Schwefelkupfer und metallischem Kupfer, das *White-metal* annähernd aus reinem Halb-Schwefelkupfer besteht, so sieht man nicht recht, wie bei der Umwandlung des einen in das andere, die Sauerstoffverbindungen des Kupfers in jenen Zuschlägen wirksam sind. Diese Schwierigkeit verschwindet jedoch, wenn man annimmt, dass ein aus Kupfer, Eisen und Schwefel in dem Verhältniss von Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen bestehender Stein das Vermögen besitzt, etwas metallisches Kupfer aufzulösen. Gesetzt, der Stein sei nach der empirischen Formel  $x\text{Cu}_2\text{S} + y\text{FeS} + z\text{Cu}$  zusammengesetzt, so versinnlichen nachstehende Gleichungen die fragliche Umwandlung des *Blue-metal* in *White-metal*:



Danach liesse sich das Einfach-Schwefeleisen aus dem *Blue-metal* vollständig, ohne Entwicklung von schwefliger Säure entfernen.

**Röstschnmelzen.** Bei der Operation, welche „*Roasting*“ genannt wird, unterliegt das *White-metal* einer Schmelzung mit freiem Zutritt der Luft, aber ohne andern Zuschlag als den den Gussstücken von den Formen anhängenden Sand. Dass die schon oben gegebene Erklärung, wonach dieses Schmelzrösten im Wesentlichsten ein Oxydationsprocess, durch die atmosphärische Luft bei höherer Temperatur ist, erhält durch die Untersuchung der beiden dabei fallenden Producte, eines Schwarzkupfers (*blister copper*) und der zugehörigen Schlacke (*roaster slag*) ihre Bestätigung.

Die Bezeichnung „*blister copper*“ ist von der blasenartigen Beschaf-

fenheit der Oberfläche hergenommen, oder doch von Erhöhungen, welche Höhlungen im Innern entsprechen. Le Play fand im *blister copper*:

Kupfer . . . . .	98,4
Eisen . . . . .	0,7
Nickel, Kobalt, Mangan . . .	0,3
Zinn, Arsenik . . . . .	0,4
Schwefel . . . . .	0,2
	<hr/>
	100,0

Damit stimmen im Wesentlichen die Analysen von Napier, welcher in drei Proben erhielt:

	1.	2.	3.
Kupfer . . . . .	97,5	98,0	98,5
Eisen . . . . .	0,7	0,5	0,8
Zinn, Antimon . . . . .	1,0	0,7	0,0
Schwefel . . . . .	0,2	0,3	0,1
Sauerstoff, Verlust . . .	0,6	0,5	0,6
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0	100,0

Napier betrachtet den Sauerstoff als zu dem im metallischen Kupfer aufgelösten Kupferoxydul gehörig; dass darin kein Widerspruch liegt, sondern Kupferoxyd und Schwefelkupfer sehr wohl nebeneinander in metallischem Kupfer bestehen können, ist bereits S. 266 ff. dargethan worden. Ehe das Kupfer in eigentliches *Blister-copper* übergeht, geht es durch das Stadium des *Pimple-copper*, sogenannt von blasenartigen Auswüchsen an der Oberfläche. Napier hat sechs verschiedene Varietäten von Kupfer analysirt, welche bei dem Röstschmelzen dem *Blister-copper* vorausgehen, und im Gegensatz zu diesem *Coarse-copper* genannt werden. Sie enthielten zwischen 89,4 und 95,6 Kupfer, 0,3 bis 2,4 Eisen und 0,4 bis 2,5 Schwefel. Die Schlacke vom Röstschmelzen des *White-metal* ist blasig, und mehr oder weniger bimssteinartig, aber ohne Metallglanz; seine vorwiegende Farbe ist dunkelrothbraun, aber hier und da grauschwarz. Sie enthält stets Körner von eingeschmolzenem Kupfer. Nach Le Play bestand eine solche Schlacke („*roaster slag*“ aus:

Kieselerde . . . . .	47,5
Thonerde . . . . .	3,0
Kupferoxydul . . . . .	16,9
Eisenoxydul . . . . .	28,0
Nickel-, Kobalt-, Mangan-Oxyd . . .	0,9
Zinnoxid . . . . .	0,3
Kalk und Bittererde . . . . .	Spur
Metallischem Kupfer . . . . .	2,0
	<hr/>
	98,6

Im Durchschnitt nimmt Le Play den Kupfergehalt der Schlacke, das metallische Kupfer eingeschlossen, zu 20 Proc. an. In einer Probe der fraglichen Schlacke von den Hafodhütten, fand der Verfasser 43,73 Proc. Kupfer als Oxyd, und 0,85 in metallischem Zustand. Durch Wiederholung bestätigte sich dieser Befund. Der Kupfergehalt der von Napier analysirten *roaster slag*, worin er:

Kieselerde . . . . .	28
Kupferoxydul . . . . .	45
Eisenoxyd ( $\text{FeO}$ ?) . . . . .	25
Schwefel . . . . .	2
	<hr/>
	100

fand, ist 39,95. Die Gegenwart des Schwefels in der Schlacke lässt auf eingeschlossenes Schwefelmetall schliessen, und da sie unvollständig geflossen, so ist ein solcher Einschluss der Gegenwart einer reichlichen Menge Kupferoxydul ungeachtet leicht denkbar. Auch gutgeschmolzene Schlacken, die im Wesentlichen aus Kieselerde und Eisenoxydul bestehen, enthalten zuweilen nicht unerhebliche Mengen von Schwefeleisen.

Wendet man die vorstehenden Analysen auf die Erklärung des Steinröstens an, so sieht man sogleich, dass man hier mit einer Reduction des Kupfers aus dem Halb-Schwefelkupfer durch atmosphärische Luft in der Glühhitze zu thun hat. Bei dem Steinschmelzen des *White-metal* kommt es daher wesentlich darauf an, das zur Reduction des Schwefelkupfers erforderliche Oxyd zu erzeugen. Wollte man daher das *White-metal* rasch niederschmelzen, so würde die atmosphärische Luft nur auf den Spiegel des geschmolzenen Steines wirken, und die Oxydation und Umwandlung des Schwefels in schweflige Säure über Gebühr verzögert werden. Bei der sehr langsamen Verflüssigung aber, wie sie bei dem Steinschmelzen des *White-metal* absichtlich bewerkstelligt wird, ist die Luft in Stand gesetzt, gleichsam auf jeden herab rinnenden Tropfen einzuwirken. Auf diese Weise wird eine beträchtliche Menge Kupferoxydul gebildet, und die Reduction geht in gleichem Schritt mit dem Niederschmelzen voran. Demungeachtet ist sie mit der Schmelzung des Steins noch nicht vollständig; man lässt daher in dem zweiten Stadium dieses Röstschmelzens die Hitze des Ofens stark abgehen, und es tritt das ein, was man „*rising of the regulus*“ nennt. Durch die unterbrochene Bildung und Entwicklung von schwefliger Säure während der Abkühlung wird der unzersetzte Stein porös und an der Oberfläche kraterartig aufgetrieben, dadurch vergrößert sich die der Oxydation ausgesetzte Oberfläche bedeutend, und eine entsprechende Menge von Kupfer oxydirt sich. Da aber die Masse inzwischen steif und beinahe fest geworden, so mischt sich das gebildete Kupferoxyd nicht mit dem Schwefelkupfer und bleibt daher vorerst unzersetzt. Im dritten Stadium, wo die Hitze des Ofens wieder gesteigert und das erstarrte Product wieder geschmolzen wird, greift diese Reduction jedoch in aller Stärke Platz, indem sich das Kupferoxyd mit dem



unzersetzten Stein mischt und reichlich schweflige Säure entwickelt. Bei diesem Verfahren erreicht man den Zweck der Schmelzung, ohne dass man genöthigt ist, häufig umzurühren, was doch im Fall des raschen Niederschmelzens mit dem im Fluss befindlichen Stein unerlässlich wäre. In dem letzten Stadium hält man das Product unter vollem Luftzutritt bis zum Ende der Schmelzung flüssig. Es entwickelt sich fortwährend schweflige Säure, welche die Masse unter eigenthümlichem Geräusch in einer Art von Aufkochen erhält. Das Gas scheint sich, nach dem Aufspritzen zu urtheilen, welches jede Blase verursacht, in einiger Tiefe unter der Oberfläche zu bilden.

Wenn man ein Gussstück von *Blister-copper* zerschlägt, so sieht man auf dem Querbruch zahlreiche, lange, ziemlich enge röhrenartige Gänge, die sich von der unteren Fläche bis an die Oberfläche in einer auf diese Flächen senkrechten Richtung erstrecken. Die Oxydation des Kupfers geht zwar von der Oberfläche aus, aber durch die Strömungen in der flüssigen Masse wird es leicht nach unten geführt, wo es mit dem übrigen Halb-Schwefelkupfer in Berührung kommt, sich mit diesem zersetzt, und die beschriebenen Erscheinungen hervorbringt; andererseits könnte die Oxydation möglicherweise bis zur Bildung von etwas übergarem Kupfer („*dry copper*“) vorschreiten, welches, mit dem darunter befindlichen halb-schwefelkupferhaltigen Stein in Berührung kommend, dieselben Erscheinungen hervorbringt.

Die Kieselerde der Schlacke stammt ausser von dem den Gussstücken anhängenden Sand, auch von dem feuerfesten Material des Ofens. Sie ist dem Schmelzprocess dadurch sehr förderlich, dass sie mit den Metall oxyden eine leichte, zähe Schlacke bildet, welche sich leicht von der Oberfläche der Schmelzproducte abziehen lässt.

### Process zur Gewinnung des „best selected copper“.

Die Gewinnung dieser reinsten auf dem Markt am theuersten bezahlten Sorte Kupfer beruht, wie man aus der Beschreibung des Processes wird ersehen haben, auf einer theilweisen Reduction des Concentrationssteins zu Metall, einer Reduction, deren Erklärung mit der über die Bildung des Rohkupfers überhaupt gegebenen zusammenfällt. Wenn das „*White-metal*“ zu „*Best-selected*“ Kupfer aus zinnhaltigen Erzen hervorgegangen, so finden sich im Kupfer erhebliche Mengen von Zinn. Das Schwefelzinn wird vom metallischen Kupfer mehr oder weniger zersetzt, ob vollständig steht jedoch dahin. Angenommen, der Stein enthalte Zinn als Schwefelverbindung, so würde das metallische Kupfer, nach Maassgabe als sich dieses abscheidet und durch den Stein absetzt, auch das Zinn reduciren und mitnehmen. Ebenso würde sich Schwefelantimon verhalten. Das als sogenannte „*bottoms*“ bei dem in Rede stehenden Process abgeschiedene Kupfer ist stark mit fremden Metallen verunreinigt, woraus hervorgeht, dass *Best-selected* Kupfer keineswegs aus den reinen Erzen gemacht wird, oder dass die reinsten Erze noch sehr viel fremde Beimengungen enthalten.

Eine dem Verfasser vorliegende Probe von dem in der ersten Schmelzung erhaltenen Stein (*regule* S. 395) war porös, in hohem Grade blasig, die obere Fläche warzig, die Farbe des frischen Bruchs dunkelgrau, wie die des Halb-Schwefelkupfers. Sie enthielt grosse, unregelmässige Höhlungen, mit einer braunen Auskleidung, welche an der unteren Fläche der Blasen Metallglanz besass. In den Höhlungen fand sich überall Kupfer ausgeschieden, in einigen moosartiges. Ebenso an dem Boden der Gussstücke, wo sie den Sand berührten.

Es fanden in Proben von „bottoms“

Le Play.		Napier.	
Kupfer . . . . .	92,5	Kupfer . . . . .	74,0
Eisen, Nickel, Mangan . .	1,6	Zinn . . . . .	13,8
Zinn . . . . .	0,2	Antimon . . . . .	4,5
Arsen . . . . .	0,4	Blei . . . . .	0,8
Schwefel . . . . .	4,8	Eisen . . . . .	2,5
	<hr/> 99,5	Schwefel . . . . .	3,9
			<hr/> 99,5

**Garmachen.** Die Schlacke vom Garmachen ist sehr schwer und äusserlich schwarz. Der Bruch tief braunroth etwas ins Purpurne ziehend, matt, nicht glasig, wohlgeflossen, von eigentlich dichter Masse, aber porös blasig. Die Garschlacke ist sehr reich an Kupferkörnern. Sie enthält nach einer Analyse von Le Play:

Kieselerde . . . . .	47,4
Thonerde . . . . .	2,0
Kupferoxydul . . . . .	36,2
Eisenoxydul . . . . .	3,1
Nickel-, Mangan-Oxyd . .	0,4
Zinnoxyd . . . . .	0,2
Kalk . . . . .	1,0
Bittererde . . . . .	0,2
Kupfer in eingesprengten Körnern . . . . .	<hr/> 9,0
	99,5

Der Betrag an Kupferkörner wurde durch Pulvern von 10 Kilogr. Schlacke aus verschiedenen Proben und durch Schlämmen des Pulvers bestimmt. In einer Probe Garschlacke aus den Hafodhütten fand der Verfasser 57,9 Proc. Kupfer als Kupferoxydul und 2,65 in metallischem Zustand, zusammen 60,55 Proc.

Beim Garmachen von *Best-selected* Kupfer sollte kein Blei zugesetzt werden, wie bei dem zum Walzen bestimmten „*tough cake*“ üblich. Wenn diese gewöhnlichere Art von Kupfer ohne Zusatz von Blei ausgegossen wird, so ist es geneigt, in der Form zu steigen; es walzt sich zwar als-

dann immer noch, aber ungleich besser mit Zusatz einer geringen Menge Blei. Abänderungen dieser Menge, selbst sehr erhebliche, haben wenig Einfluss auf die Walzarbeit, desto mehr auf den Bruch des versetzten Kupfers. Es ist überhaupt ein Irrthum, wenn man behauptet, die Qualität des Kupfers nach dem Bruch bestimmen zu können. Der Bruch ist oft völlig gleich bei Proben weit verschiedener Qualität, und das nämliche Kupfer nimmt je nach der Art, wie es ausgegossen wird, sehr verschiedenen Bruch an. Die Gründe dieser Verschiedenheit sind an einer anderen Stelle dieses Buchs S. 273 ff. bereits besprochen. Ja der blosse Unterschied der Temperatur beim Ausgiessen genügt, um erhebliche Veränderungen des Bruchs hervorzubringen, wie die erfahrensten Praktiker bestätigen. Sehr heiss ausgegossen erscheint der Bruch völlig verändert, und zeigt Anhäufungen von mehr oder weniger grossen oder vollkommenen Krystallen, welche niemals bei niedriger Giesstemperatur auftreten <sup>1)</sup>.

Bei Versuchen im Kleinen, wo man mit ganz geringen Mengen Kupfer zu thun hat, die sehr rasch fest werden, ist dieser Unterschied des Heiss- und Kaltgiessens nicht bemerkbar. Aus diesem Grunde verschaffte man sich Barren von *Best-selected*- und gewöhnlichem Kupfer bei verschiedenen Temperaturen ausgegossen, welche Herr Keates die Güte hatte dem Verfasser zur Disposition zu stellen. Von jeder der beiden Kupfersorten war eine Barre bei der höchsten im Garofen zulässigen Hitze ausgegossen, je eine andere, nachdem das Kupfer grösstentheils ausgeschöpft und der Rest sehr abgekühlt worden, eine dritte endlich bei einer dem Erstarrungspunkt des Kupfers nahen Temperatur. Alle sechs Barren zeigten ebene Oberflächen, und die von *Best-selected* Kupfer eine hellere Farbe als die andere. Alle waren auf dem Bruch mit zahlreichen schimmernden Punkten besäet, welche bei genauer Betrachtung unter der Loupe, deutlich als kleine Höhlungen erschienen. Von den *Best-selected*-Barren war bei den ganz heiss ausgegossenen der Bruch uneben, mehr oder weniger säulenartig; bei den weniger heiss gegossenen ähnlich, nur etwas weniger säulenartig, bei den kühl gegossenen noch weniger säulenartig aber ebener. Die heiss gegossenen Barren von „*tough cake*“ zeigten den säulenartigen Bruch immer noch, aber undeutlicher als die entsprechende von „*Best-selected*“; die weniger heiss gegossene war davon kaum verschieden; bei der kühlgegossenen erschien das Säulenartige des Bruchs fast verschwunden, er erschien dagegen in der obersten  $\frac{1}{4}$  Zoll starken Schicht seidenartig, der beim Garmachen gezogenen Probe entsprechend. Die kleinen Höhlungen oder Bläschen, welche nie in einem

<sup>1)</sup> In der englischen Marine ist es herkömmlich, die Güte des angelieferten Kupfers lediglich nach dem äussern Ansehen des Bruchs zu beurtheilen. Wie unsicher man dabei geht, beweist, dass die Hüttenleute längst jedem Tough-cake-Kupfer durch den blossen Zusatz von Blei und die Aenderung der Giesstemperatur denjenigen Bruch künstlich zu geben verstehen, von dem sie wissen, dass er vor den Beamten des Dockyard allein Gnade findet. Es ist erwiesenermaassen vorgekommen, dass eine von denselben zurück gewiesene Lieferung Kupfer um angenommen zu werden, nichts bedurfte, als Umschmelzen und Ausgiessen bei einer anderen Temperatur.

Kupfer fehlen, wenn es nicht in einer reducirenden Sphäre ausgegossen ist, hat man oft für krystallinische Bildungen gehalten. Manche Praktiker wollten wahrgenommen haben, dass jene feinen Poren oder Bläschen in den Barren sich vorzugsweise bei Anwendung von gusseisernen Formen zeigen. Nach den Beobachtungen des Verfassers jedoch, welche mit den Angaben der meisten Hüttenleute stimmen, ist das Material der Formen in dieser Beziehung völlig gleichgültig, doch sind kupferne Formen meist vorgezogen.

Nach der in der Praxis üblichen Behandlung pflegt man die noch heißen Kupferbarren, sobald sie in den Gussformen fest geworden, zum Ablöschen ins Wasser zu stürzen. Nun hat die Temperatur dieses Wassers einen Einfluss auf die Farbe des Kupfers; die zuerst ins Wasser gestürzten Blöcke sehen mehr orangefarbig aus, die später also in das schon warm gewordene Wasser gestürzten sind mehr rosa, dem japanischen Kupfer ähnlich, nur etwas blässer (vergl. S. 326).

**Uebersicht des Kupfergehalts der verschiedenen Producte.** Die in dem Museum of practical Geologie in London befindliche Sammlung von charakteristischen Handstücken aus der Hafod-Kupferhütte ist mit folgendem, auf die Kupfergehalte bezogenen Verzeichniss begleitet.

## Stein.

Rohstein ( <i>coarse metal</i> ) . . . . .	39,1
Concentrationsstein ( <i>red metal</i> ) . . . . .	48,1
„ ( <i>blue metal</i> ) . . . . .	59,8
„ Uebergang zum folgenden, mit viel Mooskupfer . .	69,1
„ ( <i>sparkle metal</i> ) . . . . .	74,3
„ ( <i>white metal</i> ) . . . . .	76,6
„ ( <i>pimple metal</i> ) . . . . .	78,8
Stein vom <i>Best-selected</i> Kupferschmelzen ( <i>close regulus</i> ), mit metallischem Kupfer . . . . .	79,6
Stein vom <i>Best-selected</i> Kupferschmelzen ( <i>open regulus</i> ) mit metallischem Kupfer . . . . .	80,6

## Kupfersorte.

Blasenkupfer ( <i>pimple copper</i> ), wohl ungewöhnlich rein . . . . .	99,1
„ ( <i>blister copper</i> ) . . . . .	99,3

## Schlacken.

Rohschlacke ( <i>ore slag</i> ), von quarzigem Erz . . . . .	0,47
„ glasig, thonerde- und zinkhaltig . . . . .	0,2
„ reich an Eisenoxydul . . . . .	0,5
„ gewöhnliche . . . . .	0,3
Schlacke vom Concentrationsschmelzen ( <i>metal slag</i> ) . . . . .	2,1
Vom Rohkupferschmelzen ( <i>roaster slag</i> ) . . . . .	23,9
Vom Garmachen ( <i>refinery slag</i> ) . . . . .	71,0

## Abscheidung der fremden Metalle bei der Kupferverhüttung in Wales.

Dieser Gegenstand ist nicht in dem Maass erforscht als es seine Wichtigkeit verdient und hat wie viele andere industrielle Fragen ein Hinderniss in dem mangelhaften gegenseitigen Verständniss und Zusammenwirken der Theorie und Praxis gefunden.

**Arsenik.** Der Arsenik ist ein sehr häufiger, wenn nicht ständiger Gemengtheil der Erze; er ist ein integrierender Bestandtheil des Fahlerzes, und kommt in geringer Menge im Mispickel ( $\text{FeS}_2, \text{FeAs}$ ), im Arsenikalkies oder Arsenikeisen ( $\text{FeAs}$ ) und anderen Mineralien vor.

Beim Verhütten der Erze findet zwar stets Abscheidung des Arsens statt, aber sie ist niemals vollständig, denn nach A. Taylor<sup>1)</sup> giebt es kein arsenikfreies Kupfer im Handel. Er fand Arsenik in 40 untersuchten Sorten, selbst in 2 unter 5 Proben von galvanisch gefälltem Kupfer. Ohne Zweifel gehörten jene 40 Proben zu der Gattung des „*tough cake*“ weil sie sämmtlich Bleche, Drähte u. dergl. waren, die allein daraus gemacht werden. *Best-selected* Kupfer dagegen scheint Taylor nicht untersucht zu haben.

Bei den von Le Play über die Producte des Kupferschmelzprocesses in Wales angestellten Analysen fand sich Arsenik im Rohstein (*coarse metal*), im Concentrationsstein (*blue metal, white metal*), im Blasenkupfer (*blister copper*) und in den sogenannten „*bottoms*“ bei der Gewinnung des *Best-selected* Kupfers. Beim Ablöschen des Steins im Wasser entwickelt sich ein starker Arsengeruch. In dem „*spongy regulus*“ genannten Concentrationsstein vom Schmelzen des *Best-selected* Kupfers findet sich oft arsenige Säure in schönen Krystallen in den Blasenräumen. Sie bilden sich stets in der oberen Schicht des ausgegossenen Steins und in dieser nur an der nach oben gekehrten Fläche der Blasen, also gleichsam hängend.

Mispickel entwickelt bei der schwachen Rothglühhitze Schwefelarsenik, welche sich an der Luft in schweflige und arsenige Säure verwandelt. Durch Rösten des Mispickels bleibt basisch arsensaures Eisenoxyd im Rückstand. Arsenikalkies giebt bei derselben Temperatur mit Hinterlassung des gleichen Rückstandes Dämpfe von metallischem Arsenik, bei Zutritt der Luft, also geröstet, arsenige Säure. Leitet man arsenige Säure mit atmosphärischer Luft in der Rothglühhitze über Eisen- oder Kupferoxyd, so entstehen basisch arsensaure Salze dieser Oxyde; leitet man sie über Kupferoxyd bei dieser Temperatur aber ohne Luftzutritt, so bildet sich Kupferoxydul und das basisch arsensaure Kupferoxyd. Erhitzt man

<sup>1)</sup> Tracts and fallacies connected with the research for Arsenic and Antimony by Alfred Taylor, M. D. F. R. S. S. 28.

arsenige Säure mit schwefelsaurem Kupfer, so entsteht ebenfalls arsensaures Kupfer. Arsensaures Kupfer und arsensaures Eisen zerlegen sich bei starker Hitze mit Kieselerde zu Silicaten und zu Arsensäure, welche in Sauerstoff und arsenige Säure zerfällt. Diese Reaction muss bei der Schmelzung gerösteter Kupfererze und Stein vorkommen, worin sich bei der Röstung arsensaure Salze gebildet haben.

Bei Gegenwart von Flussspath in den Erzen entwickelt sich Fluorsilicium beim Schmelzen und Rösten. Auch durch Einwirkung der bei der Röstung entwickelten Schwefelsäure wird Fluorwasserstoff und daraus, weil stets Quarz zugegen ist, Fluorsilicium entwickelt. Diese Fluorverbindungen wirken wiederum auf die Verflüchtigung von Arsenik ein, als Fluorarsenik, der sich dann, wenn er mit Feuchtigkeit zusammenkommt, in Fluorwasserstoff und arsenige Säure zersetzt. Erstere hat Faraday bei seiner Untersuchung über die Verdichtung des Rauchs in den Hafodhütten im Wasser gefunden, worin der Rauch gewaschen wurde. In einer Anstalt in Birmingham, wo man die Krätze der Gold- und Silberarbeiter mit einer fluorhaltigen Bleischlacke schmilzt, erblindeten alle Glasscheiben in der dem Rauch ausgesetzten Umgebung.

**Antimon.** Antimon findet sich fast immer, wahrscheinlich als antimonhaltiges Fahlerz und zuweilen auch wo man seine Gegenwart nicht voraussetzen sollte. Le Play giebt in seinen Analysen nirgends Antimon an, dagegen fand Napier 4 Proc. in den sogenannten „bottoms“ in dem Best-selected-Kupferprocess. Bei der Röstung mag ein Theil Antimon als Antimonoxyd verflüchtigt werden, aber es geht zum grossen Theil in den Rohstein mit über. Dass das Antimon grösstentheils bei dem Best-selected-Process entfernt wird, folgt schon aus dem Verhalten des Kupfers gegen Schwefelantimon in der Hitze (S. 262).

Im Jahre 1856 nahmen Beudant und Benoit ein Patent auf die Abscheidung des Arsens aus den Kupfererzen, wonach die Erze auf Rohstein verarbeitet und dieser auf eine der drei folgenden Arten behandelt wird.

1. Man schlägt das Antimon mit metallischem (Guss- oder Schmiede-) Eisen aus dem geschmolzenen Stein nieder. Es fällt zum grössten Theil in Verbindung mit Eisen oder Kupfer nieder; den kleinen Rückhalt entfernt man durch gleiche Behandlung mit Eisen bei Zusatz von etwas (1 bis 2 Proc.) Blei oder Bleiglanz. Das Kupfer soll auf diese Art fast arsen- und antimonfrei werden. Ist der Stein zu reich an Schwefelmetall, so setzt man etwas geröstetes Erz zu, um den Eisenverbrauch zu mindern. Die gefällte Antimon- und Arsenverbindung wird mit Zuschlag von Kupfererz und Eisenkies umgeschmolzen; es fällt ein Stein, welcher das Kupfer und Eisen der Verbindung aufnimmt, während Arsen und Antimon nahezu rein abgeschieden werden sollen.

2. Man versetzt den geschmolzenen Stein mit Kalk oder mit geröstetem Erz oder mit einem Gemisch von beiden und überdeckt das

Ganze mit Kohlen. Man erhält einen Metallkönig, der entweder aus Antimon und Arsen in reinem Zustand oder in Verbindung mit Kupfer und Eisen besteht. Was auf diese Weise in dem Steine an Arsen und Antimon verblieb, wird mit metallischem Eisen, unterstützt durch Bleizusatz oder Holzkohle, abgeschieden. Zur Prüfung dieses Verfahrens hatten die Patentträger einen Rohstein aus 68 Gewichtstheilen Schwefeleisen, 20 Gewichtstheilen Schwefelkupfer und 20 Gewichtstheilen Schwefelantimon bestehend, mit Zuschlag von 16 Theilen Kalk und 6 Gewichtstheilen geröstetem Kupfererz in Arbeit genommen; man erhielt daraus 13 Gewichtstheile Antimonkönig und bedurfte zur völligen Ausscheidung desselben bei fortgesetztem Umrühren mit Eisen noch 2 Theile Bleiglanz.

3. Man setzt dem Steine zuerst so viel geröstetes Erz zu, als erforderlich, um den Ueberschuss von Schwefel zu binden, und dann Blei; Antimon und Arsen schlagen sich mit einer nach Umständen (d. h. dem Schwefelgehalt des Steins) und nach der Dauer der Operation wechselnden, bei richtiger Leitung immerhin sehr kleinen Menge Blei (je nachdem man mehr oder weniger zusetzt) vollständig nieder. Das Blei kann durch Bleiglanz ersetzt werden, den man mit geröstetem Erz und Kalk oder beiden unter Holzkohlendecken wirken lässt.

Zur Ausführung dieser Methoden dient ein Flammofen mit Sumpf und Stich. Ist der Stein gut geschmolzen, so fügt man ein Gemisch von 8 Theilen Kalk und 3 Theilen geröstetem Erz auf je 10 Theile Schwefelantimon im Stein hinzu. Ist Alles gut eingeschmolzen, so bedeckt man die Oberfläche mit Kohle und feuert fort, worauf sich Antimon und Arsen in dem Sumpf des Ofens absetzen und abgestochen werden; zuletzt giebt man 2 Proc. Bleiglanz zu und rührt gut mit einer Eisenstange um. Es scheidet sich ein zweiter Antheil Antimon mit etwas Blei ab, den man ebenfalls absticht. Der Bleigehalt des zuletzt abgeschiedenen Antheils Antimon ist ein Zeichen, dass der Stein antimonfrei, das Gegentheil, dass er noch antimonhaltig und einen Zusatz von Bleiglanz bedarf. Die Reactionen bei dieser Operation sind leicht verständlich. Das Eisen dient wie bei der Gewinnung des Antimons im Grossen als Reductionsmittel für das Schwefelantimon und Schwefelarsen. Der Bleiglanz, der sich leicht in dem geschmolzenen Stein löst, wird durch die fortdauernde Einwirkung des Eisens zersetzt, das freigewordene Blei dient theils dazu, das Schwefelantimon und das Schwefelarsenik zu reduciren, theils diese reducirten Metalle mit aufzunehmen und so ihre Abscheidung zu erleichtern. Ob die fraglichen Methoden, welche im Princip dem Process für *Best-selected* Kupfer ähneln, besser und wohlfeiler sind als der letztere, müssen weitere Erfahrungen entscheiden. Das Eisen schlägt übrigens das Kupfer nicht unter allen Umständen aus dem Stein nieder, wenigstens nicht wenn derselbe eine gewisse Menge Schwefelkupfer enthält. Bandeisen in geschmolzenem Kupferkies eingelegt, ist gänzlich unwirksam auf das Kupfer. Der auf diese Art gewonnene Stein enthält zwar metallisches Kupfer, aber lediglich in der Art wie die Concentrationssteine überhaupt.

**Zinn.** Manche Erze, wie die Rückstände von kupferhaltigen Zinnerzen (*burnt leavings*, S. 388) enthalten viel Zinnoxid. Bei der Erzröstung geht dies wahrscheinlich durch Einwirkung des Schwefeleisens in Schwefelzinn über, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Bei der Verhüttung der Steine auf *Best-selected*-Kupfer geht eine Menge von Zinn in die „*bottoms*“, wie sich dies aus dem Verhalten des Kupfers zum Schwefelzinn (S. 261) erklärt, und zwar so viel oft, dass weisse Legirungen entstehen. Krystalle von Zinnoxid sind von Cameron in den Kupferschlacken, sehr ausgezeichnete von dem Verfasser und Ridsdale<sup>1)</sup> in den Ansätzen eines Röstofenkamins gefunden. Als man 368 Gewichttheile reinen Kupferkiesinnig mit 148 Gewichtstheile aufbereiteten Zinnstein (zu 72 Proc. Zinngehalt) mischte und im doppelten bedeckten Thontiegel  $\frac{3}{4}$  Stunde in strenger Rothglühhitze schmolz, erhielt man einen wohlgeflossenen Stein 412 Gewichtstheile schwer. Am Deckel fanden sich sehr zarte Krystalle von Zinnoxid, grössere aber ähnliche in Blasenräumen. Ohne Zweifel hatte sich aus dem Schwefel des Schwefelmetalls und dem Sauerstoff des Zinnoxids schweflige Säure entwickelt.

**Nickel und Kobalt.** Nach Vivian findet sich Nickel und Kobalt reichlich in manchen Kupfererzen und gehen bei der Verhüttung dieser Erze theils ins Garkupfer, theils in die Schlacken, theils in ein eigenes Product über, welches als *Hard-metul* zur Fabrikation von Nägeln oder zu geringerem Preis verwerthet wird. Man hat die geringe Qualität des Kupfers aus den Erzen von Fowey Consols dem Umstand zugeschrieben, dass diese neben Silber einen merklichen Gehalt an Nickel führen. Das Patentverfahren Vivian's zur Abscheidung des Nickels und Kobalts bei Verhüttung von Kupfererzen gründet sich auf die vorwiegende Verwandtschaft dieser Metalle zum Arsen und der des Kupfers zum Schwefel, ein Princip, welches übrigens längst bekannt ist. Denn schon Lampadius erklärt (in seinem 1827 erschienenen Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde) die Bildung von Speisse bei dem Bleischmelzprocess in Freiberg daraus, dass der Schwefel das Blei Kupfer und Eisen, der Arsenik dagegen Nickel Kobalt und Wismuth in Beschlag nehme. Bei der Verhüttung der Nickel- und Kobalterze spielt der Arsenik, wie seiner Zeit das Weitere gezeigt wird, ganz die Rolle des Schwefels bei der Kupferverhüttung.

Das Verfahren von Vivian zerfällt in zwei Operationen, in die Abscheidung der rohen Arsenikmetalle aus dem Bestand der Erze und in die Umgestaltung der Arsenikmetalle in verwerthbare Hüttenproducte.

Die Kupfererze oder kupferhaltigen Schlacken und sonstigen Producte, welche das Kupfer und die verunreinigenden Metalle als Oxyde enthalten, werden einerseits mit arsenhaltigen Kiesen, deren Arsengehalt hinreichen muss, um allen oder nahezu allen Nickel und Kobalt mit einem

<sup>1)</sup> Chem. Gaz. 1851. S. 125.



Theil des Kupfers zu binden, — andererseits mit rohem Erz oder Rohstein verschmolzen, welche hinreichend Schwefel zur Bindung von dem Rest des Kupfers enthalten; endlich ist Kohle oder eine kohlenhaltige Substanz zur Reduction der Oxyde nöthig. Wenn das Ganze gehörig durchgeschmolzen und durch den Stich des Ofens in die Formen gegossen, sammeln sich die Arsenmetalle unter dem Stein und werden vom Boden der Gussstücke losgeschlagen. Erforderlichen Falls ist die Schmelzung des Steins zum Zwecke der vollständigen Abscheidung ein- bis zweimal zu wiederholen. Nach Vivian's Versuchen soll Nickel und Kobalt vollständig ausgeschieden werden, wenn man 20 Ctr. calcinirten 70-procentigen Kupferstein mit 8 Ctr. arsenikhaltigem Kies, 12 Ctr. Rohstein (zu 30 Proc. Schwefel) und 2 Ctr. Kohle verschmilzt. Jedenfalls muss beim Verschmelzen der betreffenden Producte hinreichend Schwefel vorhanden sein, um einen Stein von 50 bis 65 Proc. zu bilden, und so viel Arsen, dass die nickel- und kobalthaltige Abscheidung nicht kupferartig aussieht, sondern einen scharfen glänzenden mehr weissen Bruch, also das Ansehen der Speissen besitzt.

Kupfererze, welche wenig Nickel und Kobalt und diese Metalle nicht als Sauerstoffverbindungen enthalten, verhüttet man anfangs wie gewöhnlich. Der etwa 70 Procent haltende Concentrationsstein (*white metal*) wird dem Schmelzrösten unterworfen, aber so dass sich ein Theil als Metall (*bottom*) ausscheidet; ist diese Operation bis zu dem Stadium gekommen, wo man die Luftlöcher sperrt, also ehe man die Masse zum Abstechen wieder in vollen Fluss bringt, setzt man 3 bis 5 Ctr. arsenhaltigen Eisenkies zu. Nach dem Abstich findet sich in den ersten 3 oder 4 Gussstücken am Boden eine metallische Abscheidung, worin der grösste Theil des Nickels und Kobalts in concentrirter Form, als eine spröde Arsenikverbindung von grauem gusseisenfarbigem Bruch enthalten ist. Da der Arsenik den Nickel und Kobalt der Erze beinahe immer begleitet, so concentriren sich diese Metalle bis zu einem gewissen Grade von selbst in dem zuerst abgeschiedenen Antheil des Metalls (*bottom*).

An Nickel und Kobalt reiche Erze, welche diese Metalle nicht als Sauerstoffverbindung enthalten, sind im Allgemeinen auch reich an Arsenik. Sie werden daher wie gewöhnlich verhüttet, nur lässt man den Stein statt ihn zu körnen in Formen laufen. Nach dem Erkalten der Gussstücke findet sich dann am untern Theil eine leicht zu trennende Schicht von weisslichem Bruch, welche besonders aus Nickel und Kobalt besteht und diese Metalle natürlich concentrirt enthält.

Nickel und Kobalt der Kupferlegirungen lässt sich ebenfalls nach einer der beschriebenen Methoden abscheiden, indem man die Legirungen am besten gekörnt mit den vorgeschriebenen Zusätzen, aber ohne Kohle schmilzt. Man erhält über der Speisse die ganz oder nahezu nickel- und kobaltfreie Legirung.

Die nickel- und kobalthaltigen Producte, wie sie bei diesen verschiedenen Scheidungsmethoden fallen, enthalten neben Eisen und anderen Me-

tallen 15 bis 50 Proc. Kupfer und 1 bis 12 Proc. Nickel und Kobalt und werden in folgender Weise zugutgemacht. Zuerst röstet man sie in gepulvertem oder gekörntem Zustand wie die Kupfererze und verschmilzt sie nach dem Rösten mit arsenik-, schwefel- und kieselerdehaltigen Zuschlägen (z. B. auf 70 Theile zu scheidenden Products, 12 Gewichtstheile Quarzsand, 10 Procent arsenikhaltigen Eisenkies und 8 Proc. Schwerspath mit  $\frac{1}{4}$  Kohle vermischt). Es fallen drei verschiedene Producte: ein Stein mit dem Kupfer, Antimon, Zink, Eisen, Silber, Blei und sonst begleitenden Metallen, nebst wenig Nickel und Kobalt; dann Nickel- und Kobalt-Speisse mit einem gewissen Antheil der vorigen Metalle (denn man muss sich stets so richten, dass lieber etwas davon in die Speisse gelangt, als dass Nickel und Kobalt zu irgend einem Belang aus Mangel an Arsenik im Stein bleiben); endlich eine Schlacke mit fast allem Eisen-oxyd der angewendeten Rohstoffe. Die letztere wird abgezogen, das Uebrige in Formen gegossen, wo es sich in den Kupferstein und darunter befindliche Speisse scheidet. Durch Umschmelzen und Umgiessen des Steins scheidet sich abermals Speisse in den ersten Gussstücken ab, was man zwei- bis dreimal wiederholt, worauf der nickel- und kobaltfreie Stein auf Kupfer verarbeitet wird. Sollte der Stein immer noch etwas von jenen Metallen enthalten, so treibt man ihn bei der Schmelzarbeit auf einen Punkt, wo er einige „bottoms“ abscheidet, in welche dann alles Nickel und Kobalt eingeht.

Sollte die Reinheit der erhaltenen Speisse für den Verkauf nicht genügen, so wiederholt man die beschriebene Schmelzung, bis die gehörige Reinheit erfolgt.

**Abscheidung von Gold und Silber.** Der Verfasser hat häufig Gelegenheit gehabt, einen Gehalt des Kupfers an Gold nachzuweisen; er vermuthet, dass dieses Kupfer meist von südamerikanischen Erzen abstammt. Nach einer Mittheilung, die er L. Playfair verdankt, sammelten sich in einer grossen Fabrik, wo man Kupfervitriol durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure darstellte, in dieser Säure unlösliche Rückstände, die mehr zufällig als absichtlich irgendwo liegen blieben. Als man durch Nachfragen nach diesen Abfällen von verdachterregender Seite aufmerksam gemacht, sie näher untersuchte, fand man darin Gold im Werth von 700 Pfd. St.

Versuche des Verfassers im Jahre 1846 mit silberreichem aber goldarmem Kupfer ergaben, dass wenn man das letztere mit einer Menge Schwefel zusammenschmilzt, die es nur theilweise in Schwefelmetall verwandelt, zwar eine Anreicherung der edlen Metalle in dem Kupferkönig, aber nie eine vollständige Ansammlung derselben erzielt wird, vielmehr stets ein Theil bei dem Schwefelkupfer zurückbleibt. Schon Jars in seinem bekannten 1781 erschienenen Werke <sup>1)</sup> schlug die

<sup>1)</sup> Voyage métallurgiques T. III, p. 585.

Verwandlung des Kupfers in Schwefelmetall als ein Mittel zur Abscheidung seines Goldgehalts vor; „es unterliegt keinem Zweifel,“ drückt er sich aus, „dieser Process würde für goldhaltiges Kupfer noch vorthellhafter als für Silber sein.“ Der Process, den er dabei im Auge hat, besteht im Zusammenschmelzen des goldhaltigen Silbers mit Schwefelkies in einem kleinen Schachtofen und Absitzenlassen des Goldes aus dem gebildeten Schwefelsilber. „Bei grösseren Quantitäten goldhaltigen Kupfers liesse sich das Gold nach der Verwandlung des Kupfers in Schwefelmetall mittelst Bleiglätte im Flammofen abscheiden; denn wenn das Gold auch eine grosse Verwandtschaft zum Kupfer besitzt, so verbindet es sich doch nach der Abscheidung des letztern durch Schwefel leicht mit dem entstehenden metallischen Blei.“ Das Wesen des für H. Vivian, B. G. Herrmann und W. Morgan 1856 patentirten Verfahrens ist eins und dasselbe mit dem Princip von Jars.

Dieses Patent bezieht sich auf die Zugutmachung der sogen. „bottoms“ des „best selecting-Processes“ (vergl. S. 395), in welchen sich Gold und Silber concentriren, wenn sie im Kupfer vorhanden sind. Man beginnt damit, die betreffenden Gussstücke (*bottoms*) zu schmelzen, zu granuliren und in diesem Zustande so lange zu rösten, bis sie in Oxyd verwandelt sind und sich völlig zu Pulver zerreiben lassen, welches 24 Stunden Zeit für jede Tonne englisch in Anspruch nimmt. Das zu Oxyd geröstete Erz wird mit rohem Erz von etwa 30 Proc. Schwefelgehalt, welches auch kiesig sein kann, im Verhältniss von 3 : 5 verschmolzen. Das geröstete Erz soll beinahe vollständig durch das zugesetzte schwefelhaltige Erz in Kupferstein (*regulus*) von etwa 40 Proc. Kupfer verwandelt werden. In der Regel entsteht auch nur eine kleine Menge regulinischen Metalls (zweiter *bottom*), welcher dann sehr reich an Gold ist, während der bei weitem grösste Theil des verarbeiteten Metalls als Stein verbleibt. Den gewonnenen Stein verarbeitet man in der üblichen Weise auf „white metal“ von 70 Proc. Kupfergehalt und unterwirft dieses einem „selecting process“, wobei es zuletzt in einen weiteren Stein (*light regule*) und die entsprechenden metallischen Abscheidungen oder „bottoms“ zerfällt. Die gewöhnliche Beschickung von 40 Ctr. englisch giebt 30 Ctr. Stein (*regule*) und 5 bis 6 Ctr. Metall (*bottoms*). Das letztere, die „bottoms“ enthalten fast den ganzen Goldgehalt des verarbeiteten Metalls; wenn der Stein (*regule*) noch mehr als Spuren von Gold enthält, so muss der Process wiederholt werden. Die meist vorhandenen fremden Metalle, Blei, Arsenik und Antimon sind der Concentration des Goldes in den „bottoms“ durchaus förderlich, so dass die Patentträger anrathen, im Fall sie fehlen, Glätte oder Bleiglanz zuzusetzen. Die gewonnenen „bottoms“ unterwirft man wiederholt der gleichen Behandlung (Körnen, Rösten, Schmelzen zu *Regulus* und dem Process für *Best-selected* Kupfer), bis die Anreicherung des Goldes in den fallenden Metallkönigen hinreichend weit gediehen ist, um die Abscheidung nach einer der üblichen Methoden zu lohnen. Enthält das Kupfer, von welchem die in Arbeit genommenen „bottoms“ abstammen,

nur Silber, so entzieht man dieses gleich anfangs und zwar dem Stein der ersten Schmelzung nach der Röstung.

### Verlust an Kupfer bei der Kupferarbeit in Wales.

Der Herd der Oefen in dem Flammofenprocess besteht wesentlich aus Sand und ist daher von poröser Art, so dass er einen Theil der kupferhaltigen Producte in sich aufnimmt. In früherer Zeit pflegte man die Herdmasse dicker aufzutragen, sie saugte daher mehr kupferhaltige Producte und zwar oft bis zu gewaltigen Quantitäten auf. So gewann man nach einer glaubwürdigen Angabe in Swansea 65 Tonnen Kupfer aus dem Herd eines einzigen Ofens. Man bewahrt in der metallurgischen Sammlung in der Bergschule zu London ein grosses und prachtvoll krystallisirtes Stück Kupfer auf, welches in dem Unterbau eines Ofens 14 Fuss unter der Hüttensohle gefunden wurde. Einer der ersten Hüttenleute in Swansea erzählt, dass einer seiner Vorgänger alte Hüttenwerke erworben und aus den Herden der dortigen Oefen einen den Kaufpreis weit übersteigenden Werth an Kupfer gewonnen habe. Nach der Angabe eines der erfahrensten Kupferhüttenleute absorbiert der Herd eines gewöhnlichen auf 24 Centr. eingerichteten Rohschmelzofens  $4\frac{1}{2}$  bis 5 Tonnen Kupfer, der Herd eines Ofens vom ersten Concentrationsschmelzen 7 bis 8 Tonnen, vom zweiten 10 Tonnen, und der Herd eines Garofens 8 bis 9 Tonnen. Ein frischer Herd der Garöfen soll beim ersten Schmelzen allein 5 Tonnen Kupfer aufnehmen.

Der jährliche Verlust an Kupfer bei der in Wales gebräuchlichen Verhüttung muss sehr beträchtlich sein und wird vorwiegend durch die Rohschlacke veranlasst, welche wenigstens 0,5 Procent Kupfer enthält. Seine Grösse wird begreiflich, wenn man bedenkt, dass die unermessliche Menge von Schlacken, welche um die Kupferhütten der dortigen Gegend aufgehäuft liegen, doch alle durchschnittlich  $\frac{1}{2}$  Tonne Kupfer in 100 Tonnen enthalten. Dasselbe beweisen die grünen Ausblühungen aus den von Schlackenstücken erbauten Mauern, wie solche zum Beispiel die Strasse nach den Hafod-Hütten einfassen. — Le Play schätzt den Gehalt der Rohschlacke an Kupfer auf 2,8 Proc. des Ausbringens im Mittel. Angenommen, man gewinnt jährlich in Grossbritannien 30,000 Tonnen Kupfer, so würde der entsprechende Verlust durch die Rohschlacke 840 Tonnen jährlich, oder die Tonne zu 100 Pfd. St. berechnet, 84,000 Pfd. St. betragen.

Um den Verlust bei der Verhüttung des Kupfers zu verringern, hat Edmond vorgeschlagen, die Einrichtung der Oefen und des Betriebs so zu treffen, dass die Schlacke statt abgeschöpft, aus vier Oefen zugleich in einen gemeinschaftlichen Behälter abgelassen werden kann, worin sie mit hin länger heiss und flüssig bleibt, so dass die mitgerissenen Tropfen

Rohstein, die sie einschliesst, Zeit finden, sich an dem Boden abzusetzen und anzusammeln.

Der Verlust, welcher durch Spratzen veranlasst wird, dürfte sehr unbedeutend sein. Nach einer Angabe von Sir William Logan hat man in einer Hütte zu Swansea von den Dächern über den Oefen, besonders den Garöfen, jährlich etwa 1 Tonne Spritzkupfer gesammelt.

Von nicht mehr Belang, sehr übertriebener Angaben ungeachtet, ist nach Vivian <sup>1)</sup> derjenige Verlust, welcher von dem Verstäuben feiner Erztheilchen herrührt, die durch den Rauch aus dem Kamine entführt werden. Le Play bemerkt über diese Frage: „Ich habe mich überzeugt, dass alle Kamine der Oefen in Wales Kupferverbindungen in Form von Staub von sich geben, welchen man leicht sammeln kann. Schon bei den Kaminen der Röstöfen enthält er erhebliche Mengen Kupfer, auch bei armen Erzen, am meisten bei den Oefen zum Garmachen. Es gelang mir sogar, die Entwicklung von diesem kupferhaltigen Staub in Fällen festzustellen, wo sich dieser Verlust kaum vermuthen liess. Als nämlich der Eigenthümer einer Hütte die Gase der Oefen zum Behufe der Verdichtung der schwefligen Säure durch lange unterirdische Canäle 100 Meter weit bei einer Geschwindigkeit von 0,7 Meter in der Secunde nach einen Condensator leitete, so schlug sich selbst in dieser grossen Entfernung eine beträchtliche Menge Staub nieder, welcher 3 Proc. Kupfer bei folgender Zusammensetzung enthielt:

Kupferoxyd . . . . .	3,5
Eisenoxyd . . . . .	22,0
Kiesel-, Thon-, Kalk- und Bittererde . . .	55,5
Arsenige Säure mit Kohlenstaub . . . .	19,0
	<hr/> 100,0.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass Le Play bei diesem Fall die Kupferhütte von Vivian im Auge hat, welcher gerade diesen Verlust als unbedeutend betrachtet; wahrscheinlich jedoch hat Le Play Recht, besonders wenn man bedenkt, wie viel unfühlbar feiner Staub in dem aufbereiteten Erz enthalten ist und beim Rösten gebildet wird.

Nach der Versicherung eines erfahrenen Kupferhüttenmanns vermindert sich die Ausbeute an Kupfer, wenn die Erze Flussspath enthalten, obwohl die Qualität zunimmt. Die Verhüttung einer grossen Quantität Erz dieser Art hat diese Beobachtung vollkommen bestätigt. Es scheint daher, dass ein Theil des Kupfers als Fluormetall verflüchtigt wird. Als derselbe Beobachter von diesem Erz im rohen Zustand zusetzte, so entwickelte die Beschickung bei der Roharbeit weisse Dämpfe und das Schmelzgut war gegen alle Erwartung weiter vorgeschritten als sonst. — Faraday entdeckte bei einer Gelegenheit, wie man sich erinnert, Fluorwasserstoffsäure im Wasser, welches dem Dampf eines Roh-

<sup>1)</sup> Proceedings p. 19.

schmelzofens ausgesetzt war. Flussspath war in früheren Zeiten allgemein als Flussmittel üblich, was jetzt eine seltene Ausnahme geworden ist.

Malmquist zu Atvidaberg setzt den Gesamtverlust des dortigen Processes auf  $\frac{1}{4}$  Proc. des Rohmaterials, und den Kupfergehalt der Schlacken, welche das gleiche Gewicht der Rohmaterialien betragen, auf  $\frac{1}{2}$  Proc.

### Verhüttung von Erzen in Kaafjord's Kupferwerk.

Auf Kaafjords Kupferwerk verhüttet man schwefelkiesarme aber kalk- und bittererdehaltige Kupfererze in Flammöfen. Nur die an Schwefelkies reichsten, die etwa 8 Proc. ausmachen, werden geröstet und zwar in Haufen wie in Rörås und dann mit den ungerösteten zuerst auf Rohstein verschmolzen, der mit einem Zuschlag der reichsten Erze der Raipasgrube (meist Buntkupfererz) nacheinander auf *White-metal*, *Blue-metal*, sowie *Blister-copper* und Schwarzkupfer zu Gut gemacht wird. In den Producten von diesem Process aus dem Jahr 1849 fand A. Stromeyer <sup>1)</sup>:

Erze	roh	Erze	geröstet
Malachit . . . . .	1,08	Kupferoxyd . . . . .	6,00
Kupfer . . . . .	7,58	Einfach-Schwefeleisen . .	12,80
Eisen . . . . .	15,58	Eisenoxyd . . . . .	19,83
Nickel und Kobalt . . . .	0,40	Schwefelsäure . . . . .	9,60
Schwefel . . . . .	16,69	Kalk . . . . .	18,88
Kohlensauren Kalk . . . .	23,10	Bittererde . . . . .	5,02
Kohlensaure Bittererde . .	6,30	Kohlensäure . . . . .	11,56
Kohlensaures Eisenoxydul	0,35	Quarz . . . . .	15,50
Quarz . . . . .	28,04		99,19
	99,12		

Rohstein	Gerösteter Rohstein
Kupfer . . . . .	Kupferoxyd . . . . .
Eisen . . . . .	Schwefeleisen . . . . .
Nickel und Kobalt . . . .	Schwefelsäure . . . . .
Schwefel . . . . .	Eisenoxydul . . . . .
	Nickel- und Kobaltoxyd . .

<sup>1)</sup> Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne VII, 70. — Erdm. Journ. pr. Chem. LXI, 86 ff.

	White-metal	Purple-metal	Blister-copper	Schwarzkupfer	
				1	2
Kupfer . . . . .	72,75	79,98	96,80	99,24	99,44
Eisen . . . . .	6,76	0,48	0,09	0,11	0,12
Nickel und Kobalt . . .	0,63	0,50	1,61 <sup>1)</sup>	0,26 <sup>1)</sup>	0,30 <sup>1)</sup>
Schwefel . . . . .	18,96	17,04	1,36	0,11	0,12
Schlacke . . . . .	0,9	2,00	0,14	0,28	0,02

	Schlacken vom:						Rohschlacke	
	White-metal	Purple-metal	Blister-Copper	Schwarzkupfer	Purple-metal <sup>2)</sup>	Garmachen	mit	ohne
							Quarzkörner	
Kieselerde . . . . .	31,10	24,90	22,00	36,0	29,65	40,5	56,20	52,00
Kupferoxydul . . . . .	1,67	8,99	12,80	43,2	50,00	46,4	0,40	0,40
Eisenoxydul . . . . .	56,00	57,00	55,39	7,0	7,70	3,5	20,00	17,64
Nickeloxyd . . . . .	0,30	0,40	1,60	4,0	4,50	1,8	0,20	—
Kobaltoxyd . . . . .				0,9	0,35	0,3		—
Thonerde . . . . .	6,90	3,80	5,20	6,0	3,50	2,7	4,00	8,90
Kalkerde . . . . .	3,50	2,80	1,62	2,7	2,10	3,0	14,10	16,22
Bittererde . . . . .	0,60	0,35	1,10	0,8	0,78	0,7	5,10	5,45
	100,07	98,24	99,71	100,6	98,58	98,9	100,00	100,6

<sup>1)</sup> Nickel frei von Kobalt.

<sup>2)</sup> Purplemetal grösstentheils oxydirt.

<sup>3)</sup> Wohl irrthümlich als Eisenoxyd aufgeführt.

## 2. Neuere Prozesse der Verhüttung des Kupfers in Flammöfen<sup>1)</sup>.

### Napier's Process.

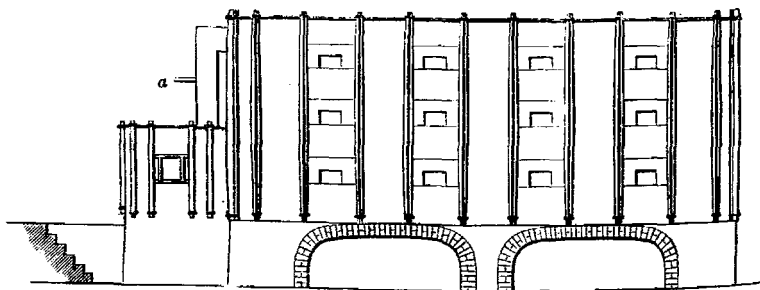
James Napier erhielt im Jahre 1846 ein Patent auf ein neues Verfahren in der Verhüttung der Kupfererze, welches in den Spitty-Kupferhütten zu Longhor bei Swansea eine Zeit lang im Gang war. Dasselbst ist die nachstehende Beschreibung unter Beihülfe von Napier selbst aufgezeichnet worden.

<sup>1)</sup> In Bezug auf die in der Kupferverhüttung mit Flammöfen gemachten Erfindungen mögen folgende Daten eine Stelle finden:

Der Kunstgriff, den Stein vor dem Rösten zu granuliren, ist zuerst für Thomas Williams 1778 patentirt worden; für die Benutzung der verlorenen Hitze der

Man beginnt damit, die kiesigen Kupfererze nach Maassgabe ihres Eisengehaltes der beigemengten Bergart und des Quarzgehaltes zu gattiren, röstet alsdann die gattirten Erze 9 Stunden lang und verschmilzt sie auf Rohstein (coarse metal). Nachdem man die Schlacke von dem geschmolzenen Rohstein abgezogen, rührt man auf je 1 Tonne englisch 120 Pfund calcinirtes Glaubersalz, 60 Pfund Kohlenklein und 40 Cubf. gelöschten Kalk fleissig unter, erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde bei geschlossener Ofenthüre, rührt ein zweites Mal gut um und sticht den Stein in Sandformen ab. Bei dieser Behandlung wird das Glaubersalz von der Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, welches sich mit dem Schwefelmetall des Steins (coarse metal) wahrscheinlich chemisch verbindet. Das Product dieser Zusammenschmelzung hat die Eigenschaft im Wasser allmählig zu einem zarten Pulver zu zerfallen, während das Schwefelnatrium sich auflöst. Diejenigen Schwermetalle, deren Schwefelverbindungen sich wie Säuren verhalten, wie Zinn, Arsen, Antimon, bilden mit dem basischen Schwefelnatrium entsprechende Sulphosalze, welche mit in Lösung gehen. Dieses Verhalten kommt bei Napier's Process der Art zur Anwendung, dass man die Gussstücke aus den Sandformen mit Wasser übergiesst, 3 bis 4 Stunden darin liegen lässt, während welcher Zeit sie völlig zerfallen, dann die alkalische Lösung abgiesst und den Schlamm wohl auswäscht.

Fig. 138.



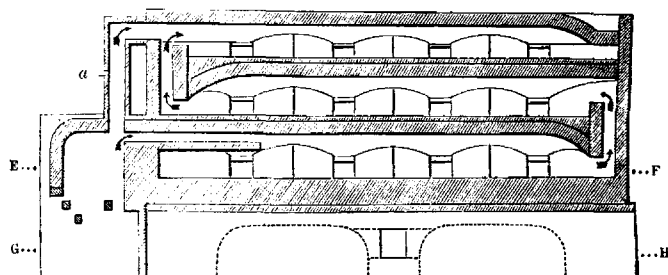
Der gewaschene Schlamm kommt zum Rösten in die aus drei Stockwerken bestehenden Röstöfen, welche Fig. 138 im Aufriss, Fig. 139 und

Schmelzöfen zum Betrieb der Flammöfen erhielt Martin Bevan 1815 ein Patent. Joseph Jones nahm 1828 ein solches auf den Zusatz von ockrigen, also nicht schwefelhaltigen Erzen bei der Verschmelzung des sogen. *coarse metal*. Dasselbe Patent wurde 1848 A. und H. Parkes verliehen, obwohl es nichts anderes besagt, als den Zusatz von kupferoxydhaltigen Materialien, welche als *roaster slag* und Garschlacke längst gebräuchlich waren. Im Jahre 1838 nahm Nicolaus Traughton ein Patent auf Verbesserungen des Kupferprocesses, unter anderen auch auf die Anwendung von Gebläsen auf die Kupferflammöfen: auf dieselbe Anwendung von Gebläsen erhielt zugleich J. A. Detmold 1843, endlich S. Prideaux 1849 ein Patent, aus welcher Verwirrung der Ebbw.Vale-Iron-Comp. die kostspieligsten Prozesse erwuchsen. Ein Patent von E. Budd und W. Morgan von den Hafod-Works wonach u. a. die Sandherde der Flammöfen auf Eisenplatten errichtet und von unten gekühlt werden sollen, haben sich nach Morgans eignem Urtheil nicht bewährt.



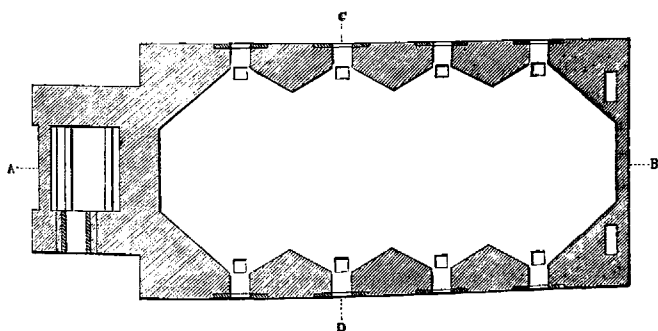
Fig. 140 in wagerechten Durchschnitten, Fig. 141 in wagerechtem Längenschnitt und Fig. 142 in senkrechtem Querschnitt abgebildet sind. Die Be-

Fig. 139.



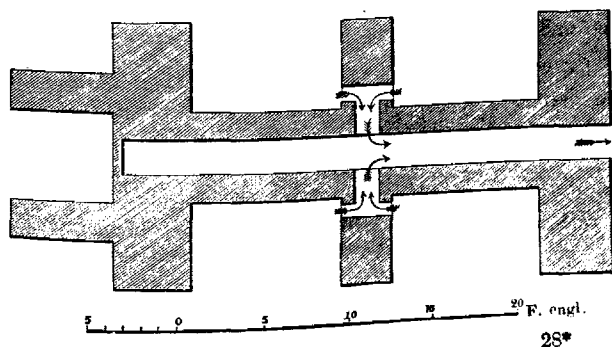
schickung wird darin einer stufenweisen Röstung unterworfen und zwar so, dass auf jedem Herd je 4 Tonnen 9 Stunden lang gleichzeitig bearbeitet werden. Jede Beschickung kommt zuerst auf den obersten, von da

Fig. 140.



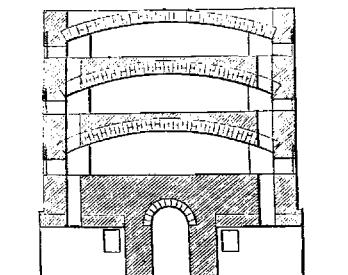
auf den mittleren, zuletzt auf den untersten Herd, so dass jede 27 bis 30 Stunden im Ofen verweilt und in diesem zusammen jederzeit etwa

Fig. 141.



12 Tonnen Steinmehl liegen. Das Mehl enthält vor dem Rösten beiläufig 33 Proc. Kupfer, 36 Proc. Eisen und 27 Proc. Schwefel mit etwas

Fig. 142.



Kieselerde etc.; nach der Röstung enthält es 45 Proc. Kupferoxyd und 52 Proc. von beiden Eisenoxyden. Auf die Röstung folgt Schmelzung mit Zusatz von so viel Anthracit, als erforderlich ist, alles Kupfer zu reduciren, und etwas kieselige Zuschläge (auch ockrige Erze, wenn vorhanden, können zugeschlagen werden). Die Schmelzung liefert ein Rohkupfer mit  $1\frac{1}{2}$  Proc. Eisen, aber frei von Schwefel,

welches nur noch gar gemacht zu werden braucht. Es wird zu dem Ende rasch eingeschmolzen und öfter umgerührt; nach etwa 10 Stunden ist das Eisen oxydirt und man kann zum eigentlichen Garmachen mit der Holzstange (poling) schreiten, wenn dies erforderlich, denn der Eisengehalt des Kupfers ersetzt zuweilen die Holzstange soweit, dass das Kupfer nach der Entfernung des Eisens durch Oxydation sogleich im Zustand der Hammergare erhalten wird.

Im Verlauf der Ausübung des Napier'schen Processes in Spitty Works ist man zur Erkenntniss gekommen, dass die Abscheidung von Zinn, Antimon und Arsen bei weitem nicht so vollständig stattfindet, als man erwartet hatte. Auch vertauschte man den Process alsbald wieder gegen den altherkömmlichen.

Eine andere Methode von Napier<sup>1)</sup> hat die Zugutmachung nicht der geschwefelten, sondern der ockrigen Kupfererze zum Zweck. Sie sollen danach unmittelbar auf Schwarzkupfer und zwar mittelst eines Zuschlags von Anthracit, Kalk und Kochsalz verschmolzen werden. Dieses Verfahren ist u. a. in den Oefen der South-american- und Mexican-Comp. in Chili zur Anwendung gekommen, wo man nach Field<sup>2)</sup>, der die daselbst fallenden Schlacken untersuchte, die Erze mit 15 Proc. Kalk und mit nach Umständen wechselnden Mengen Kochsalz beschickte. Jedoch wechselt mit dem Zusatz dieses Salzes auch die Beschaffenheit der Schlacke sehr auffallend und zwar in folgender Weise. Sie ist

1. bei 20 Proc. Kochsalz anfangs gleichförmig, durchsichtig, klar-geflossen, zerfällt aber nach dem Erkalten in zwei deutlich und scharf geschiedene Schichten, eine obere amorphe (a) von glasig muscheligen Bruch, schön tiefdunkelgrüner Farbe, die von Königswasser leicht aufgeschlossen wird, und eine untere (b) durch und durch krystallinische, die dazu längeres Schmelzen mit kohlensauren Alkalien bedarf.

<sup>1)</sup> Berg- und Hüttenmännische Zeitung. 1852. S. 328. — <sup>2)</sup> Chem. Society Quart. Journ. V. II, p. 220.

2. Bei 10 Proc. Kochsalz findet diese Scheidung nicht statt, die Schlacke bildet alsdann eine sehr harte, einer schönen Politur fähige massige Masse.

	1.		2.
	a.	b.	
Kieselerde . . . .	49,26	49,60	42,20
Natron . . . . .	7,93	0,70	3,44
Kalk . . . . .	7,84	1,23	6,43
Bittererde . . . .	2,62	0,11	2,14
Thonerde . . . . .	12,37	14,00	10,80
Eisenoxydul . . . .	18,60	—	31,00
Eisenoxyd . . . . .	—	32,94	—
Kupferoxyd . . . .	0,70	1,06	0,45
Mangan . . . . .	Spur	Spur	—
Chlornatrium . . . .	0,48	0,43	0,34
Schwefel . . . . .	Spur	—	1,43
Unaufgeschlossenes	0,20	—	0,21
Verlust . . . . .	—	—	1,56
	100,00	100,07	100,00

#### Methode von Rivot und Phillips.

Die Methode von Rivot und Phillips <sup>1)</sup>, welche aus Versuchen über die in England in Vorschlag gekommene Abscheidung des Kupfers aus seinen Erzen durch den galvanischen Strom hervorgegangen ist, hat niemals Eingang in der Praxis gefunden. Sie beruht auf der Wahrnehmung, dass das Kupfer auch ohne Beihülfe des galvanischen Stromes durch Eisen aus im Fluss begriffenen Silicaten ebenso niedergeschlagen wird, wie aus Salzlösungen in der Kälte, sofern nur das in dem Silicat enthaltene Eisen in dem Zustande des Oxyduls, nicht des Oxyds ist. Enthält das Silicat Zinn, Antimon und Arsenik, so gehen diese in das niedergeschlagene Kupfer über. — Die unter Mühlsteinen zu feinem Sand aufbereiteten schwefelhaltigen Kupfererze werden geröstet, wobei man bemüht ist, den Schwefel möglichst vollständig auszutreiben, und nach der Röstung mit Zuschlag von Kalk, Sand oder Schlacke einer früheren Operation im Flannofen unter Zusatz von magerer Steinkohle verschmolzen. Man erhält zwei Producte: metallisches Kupfer und eine darauf schwimmende Schlacke mit dem Rest des Kupfers. Diesen Rest schlägt man durch schräg eingetauchte Eisenstangen nieder, was bei einer Beschickung von 150 bis 170 Kilogr. geröstetes Erz 3 bis 4 Stunden dauert. Das Kupfer soll eisenfrei erhalten werden. Man versprach sich auf 1000 Kilogr. Kupfer eine Ersparniss von 175 Frcs. gegen den in Wales üblichen Process.

<sup>1)</sup> Compt. Rend. T. XXIV, p. 617 u. T. XXV, p. 739.

Auch Parkes<sup>1)</sup> benutzt das metallische Eisen im englischen Flammofenprocess, aber in der Art, dass man den Concentrationsstein (das White-metal oder den Regulus) damit auf Schwarzkupfer verschmilzt.

v. Rostaing<sup>2)</sup> beobachtete, dass geschmolzener Stein vor der Kupferarbeit, wenn er heiss auf eine Thonscheibe gegossen wird, welcher man durch einen Mechanismus eine Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen in der Minute giebt, in einen sehr feinen Sprühregen vertheilt wird, der sich auf seinem Wege durch die Luft sehr rasch oxydirt. In einer einzigen Operation sollen vom Schwefelgehalt des Rohsteins 37 Proc. verschwinden. Es steht jedoch dahin, ob sich dieses Princip von Schwefelröstung im Grossen anwenden lässt.

#### Kupfer aus den Kiesen der Schwefelsäurefabrikation.

Man verwendet bekanntlich seit Jahren in den Sodafabriken zur Gewinnung von Schwefelsäure spanische und irländische Kiese mit 1 bis 4 Proc. Kupfer und hat angefangen, die Rückstände dieser Erze (Brände) als ein geringhaltiges ockriges Kupfererz auszunutzen. Nach einer Mittheilung von Th. Wilson verfährt man in den Felling Alkali Works zu Newcastle am Tyne und in anderen Fabriken der Umgegend in folgender Weise. Die dort gebrachten Kiese enthalten 2 Proc. Kupfer und werden in der gewöhnlichen Weise zur Entwicklung von schwefliger Säure für die Bleikammern gebrannt (geröstet); die nach dem Abrösten bleibenden Brände enthalten zwar stets noch reichlich so viel Schwefel als zur Bindung des Kupfers erforderlich ist, doch setzt man der Sicherheit wegen immer etwas frische ungebrannte Kiese neben den zur Schlackenbildung erforderlichen zu. Der übliche Zuschlag auf 100 Thle. Brände ist 5 Thle. ungerösteter Kies, 15 Thle. Quarzsand und 15 Thle. Rohschlacke, die man im Flammofen je 2 Tonnen 12 Ctr. engl., in 12 Stunden durchschmilzt. Es fällt neben der Rohschlacke ein Stein von 20 bis 30 Proc. Kupfer, den man körnt und in einem Ofen mit 3 Herden abröstet, so zwar dass die jedesmalige Beschickung von  $2\frac{1}{2}$  Tonnen engl. zuerst in die unterste und kälteste, zuletzt in die höchstgelegene heisseste Abtheilung nächst der Feuerbrücke kommt und auf jedem Herde 8 Stunden, im Ganzen also 24 Stunden bearbeitet wird. Dieser Rohstein wird abermals gekörnt, geröstet und mit einem Zuschlag von 8 Ctr. engl. Schlacke auf 34 Ctr. gargeröstetem Stein zum Concentrationsschmelzen durchgesetzt. Es fällt ein Concentrationsstein von 50 Procent Kupfer, den man hintereinander in zwei Röstschnelzen bearbeitet und schliesslich zu Schwarzkupfer verschmilzt.

Von dem Ausbringen des Kupfers aus den Bränden des Schwefelsäure-Kammerbetriebes auf nassem Wege wird in dem betreffenden Abschnitt die Rede sein.

<sup>1)</sup> London. Journ. of Arts 1852. p. 284.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. d'Encourag. Decr. 1859. p. 730.

### III. Verhüttung der Kupfererze in Flamm- und Schachtöfen zugleich.

#### Vivians Methode.

Ein gemischter Process, der von Flamm- und Schachtöfen zugleich Gebrauch macht, ist im Jahr 1859 Gegenstand eines Patents von *Hussey Vivian* geworden. Während der gewöhnliche Flammofen-Process darauf hinausgeht, eine Rohschlacke zu erzeugen, die so arm an Kupfer ist, dass man sie über die Halde stürzen kann und nicht weiter zu berücksichtigen braucht, während man aus diesem Grunde sonst stets vermied, die Röstung soweit zu treiben, dass ein Stein von mehr als etwa 33 Proc. Kupfer fällt, treibt *Vivian* im Gegentheil die Röstung so weit, dass schon beim ersten Schmelzen ein Stein fällt von einer Concentration (70 Proc.), wie sie sonst nur beim zweiten Schmelzen vorkommt, und unterwirft die dabei gewonnene noch sehr kupferhaltige Schlacke einer eigenen Aufarbeitung in einem Schachtöfen, welcher ganz oder grösstentheils mit dem Abfall der gewöhnlichen Rostfeuer (Cinders, unverbrannte Kokestücke u. dergl.) betrieben wird, die sonst unbrauchbar und werthlos sind. Auch andere kupferreichere Schlacken der späteren Flammofenprocesse sollen in dieser Weise mit Vortheil verhüttet werden. Man erhält nach *Vivian* bei dem Verarbeiten der Rohschlacke eine neue kupferarme, nicht ferner ausbeutewürdige Schlacke und Stein. (Woher kommt der Schwefel desselben? ist der Kupfergehalt der ersten Schlacke nur mechanisch eingeschlossener Stein in Körnern?). Die in der Schlacke enthaltenen fremden, dem Kupfer nachtheiligen Körper sollen bei der Behandlung der Erze in Flammöfen nicht wieder rückwärts in das Kupfer gehen, sondern ausgetrieben werden. *Vivian's Process* ist zwar im Jahre 1859 versuchsweise zur Ausführung gekommen, aber es scheint nicht, dass man die Voraussetzungen auf die Dauer bestätigt gefunden hat.

#### Neuere Mansfelder Methode.

Nach dem früheren *Mansfeld'schen* Hüttenbetrieb pflegte man das Schwarzkupfer (wenigstens das von der Hettstädter Hütte mit 95 Pfund Kupfer und 16 bis 20 Loth Silber im Centner), ehe man mit der Kupferarbeit fortfuhr, mittelst Blei durch sogenannte Saigerung zu entsilbern.

Durch das Aufkommen der nassen Entsilberung im *Mansfeld'schen* Hüttenbetrieb, durch *Augustin* und *Ziervogel* 1831 ist jedoch ein grosser Wendepunkt eingetreten. Seitdem entsilbert man nicht mehr das Schwarzkupfer, sondern den Stein in der gemeinschaftlichen Entsilberungsanstalt *Gottesbelohnungshütte*. Als Beispiel der gegenwärtig

<sup>1)</sup> Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 36.

üblichen Verhüttung mag das Verfahren in der Kreuzhütte bei Hettstedt dienen, wie es im Jahre 1860 gebräuchlich war.

1. Der Schiefer, der etwa 200 Pfund Kupfer im Fuder preuss. (1 Fuder = 60 Ctr.) enthält (3 Proc.), wird in Haufen von 6000 bis 21000 Ctr. der Röstung unterworfen, wozu 6 Wochen bis 3 Monate erforderlich sind.

2. Der Garrost kommt mit Zuschlag von Schlacken der beiden ersten Schmelzungen, Flussspath und entsilberten Rückständen zum Verschmelzen in etwa 20 Fuss hohen, den Eisenbohören einigermaassen ähnlichen Oefen, mit viereckigem Herd und ebensolchem oder auch rundem Schacht, in folgenden Grössenverhältnissen:

Durchmesser bei der Gicht	3 Fuss
„ in der Teufe von $10\frac{1}{2}$ Fuss	5 „
„ „ „ „ $11\frac{1}{2}$ „	8 „ 8 Zoll
„ „ „ „ 14 „	3 „ 9 „
„ an der Sohle	2 „ 6 „
Gesamthöhe	19 „

In der Höhe von 2 Fuss 2 Zoll vom Boden sind zwei gegenüberstehende, an der Mündung  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll weite Düsen, welche Wind von 1 Zoll Druck (in Wasser) geben.

Die Sohle des Herdes ist geneigt nach vorn und mit zwei Vortiegeln von 18 Zoll Weite bei 2 Fuss Tiefe verbunden, in welche die Schmelzproducte aus dem Herd abfliessen, aber abwechselnd, wenn der eine gefüllt ist, in den anderen u. s. f. Die Verbindungsanäle oder Augen gehen von der Sohle des Ofens nach dem Boden des Tiegels und werden abwechselnd geschlossen und geöffnet. Der Ofen ist mithin ein sogenannter Brillenofen. Die Beschickung ist aus 2 Fuder geröstetem Erz, 8 Ctr. Flussspath, aus 6 Ctr. Schlacke vom Concentrationsschmelzen und Gekrätz, soweit dies vorhanden, zusammengesetzt. Als Brennstoff dienen englische Kokes, 5 Tonnen (1 Tonne = 7 preuss. Cubikfuss) auf 1 Fuder Beschickung; leichte Kokes wiegen 150 Pfund, schwere 200 Pfund die Tonne.

Es fallen zwei Producte, der Rohstein mit 30 bis 35 Proc. Kupfer und Rohschlacke, deren Gehalt nur 2 bis 5 Loth Kupfer im Centner, d. i. 0,06 bis 0,15 Proc., beträgt.

3. Rösten des Rohsteins in Stadeln, ähnlich den beim schwedischen Kupferprocess beschriebenen (theilweise auch in Muffelöfen in Verbindung mit Schwefelsäurekammern). Der Rohstein wird nach dem ersten Feuer geschieden, der grösste Theil in einem zweiten Feuer geröstet, überhaupt die grösste Sorgfalt für eine gleichmässige und wohlgeleitete Röstung getragen, damit in den Erzen stets hinreichend Schwefel bleibt, um das Auftreten von metallischem Kupfer bei der nun folgenden

4. Schmelzung im Flammofen zu vermeiden. Die Flammöfen sind nach der in Wales gebräuchlichen Art mit Canälen (zum Abkühlen der Feuerbrücke für directe Zuführung von erhitzter Luft zum Schmelzgat) sowie

einem aus Rohschlacken und Quarz hergestellten Herd versehen. Man beschickt mit 42 Ctr. Garrost ( $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  aus einem Feuer, der Rest aus zwei Feuern geröstet) und 4 Ctr. Sand. Die Beschickung wird entweder durch einen Rumpf oder von zwei Oeffnungen aus mit Kellen eingetragen, eine an der hinteren Seite der Feuerbrücke gegenüber, eine zweite an der Hauptseite dem Stich gegenüber. Nach etwa 4 Stunden Schmelzzeit ist die Erzpost niedergeschmolzen und haben sich die entstandenen beiden Producte, Schlacke und Spurstein, abgesondert. Man zieht die erstere ab und giebt zu dem Spurstein, der im Ofen verbleibt, eine zweite Beschickung von 42 Ctr. Rost. Ist auch diese niedergeschmolzen und die Schlacke abgezogen, so schreitet man zum Abstich des Spurstaines, den man über einen Löffel in Wasser granulirt. Man braucht im Ganzen, Beschickung, Abstechen etc. mit eingerechnet, zur Bearbeitung einer Doppelbeschickung 19 Stunden im Durchschnitt. Die Behandlung des Schmelzprocesses ist im Allgemeinen der Operation Nr. 4 der (S. 390) beschriebenen in Swansea üblichen Verhüttung sehr ähnlich. — Der Spurstein hält 60 bis 75 Proc. Kupfer und beträgt dem Gewicht nach etwa die Hälfte des Rohsteins; er wird gepocht und gemahlen an Gottesbelohnungshütte zum Entsilbern abgeliefert. Die Schlacke benutzen die Arbeiter vom Ofen weg, wo sie sie auf Schubkarren abholen, in ihren Haushaltungen zum Kochen und Heizen. — Als Brennstoff im Flammofen verwendet man gleiche Theile Braunkohle aus der dortigen Gegend und englische (über Hamburg bezogene) Steinkohle.

5. Der Rückstand des Spurstaines nach der Entsilberung enthält das Kupfer im oxydirten Zustand. Er wird nass mit 5 bis 10 Proc. Thon angemacht, in 3 bis 4 Zoll dicke Ballen geformt und in Trockenkammern getrocknet, worauf man sie in einem Schachtofen (Brillenofen mit einer Form) mit Zuschlag von Rohschlacke, gepochtem Quarz und etwas Dünstein (in Ermangelung des letzteren auch Schwefelkies) durchschmilzt. Der Zusatz von Dünstein ist nothwendig, um den Uebergang des Kupfers in die Schlacke zu verhüten. — Wenn man die Entsilberungsrückstände in Flammöfen verschmilzt, so setzt man nur Kohle zu, die sonstigen Zuschläge können wegbleiben.

Auf Krouzhütte ist ein Flammofen neben vier Schachtofen im Gange; ebenso ist das Verhältniss auf der neuen besser eingerichteten, dicht dabei gelegenen Eckardtshütte, auf Kupferkammerhütte sind zwei Flammöfen. Den Wind lieferten theils mit Dampfkraft getriebene Ventilatorgebläse, theils Cagniardellen.

Zum Garnachen<sup>1)</sup> des Schwarzkupfers dienen Flammöfen, welche 100 Ctr. Schmelzgut fassen. Die Feuerung ist theils nach gewöhnlicher Art, theils in Form eines mit Holzkohlen geheizten Generators, wo alsdann mit den erzeugten Brenngasen geheizt wird. Die Einsatzthür ist an einer langen Seite des Ofens in der Mitte, die Schlitzte für den directen Zutritt

<sup>1)</sup> Kerl, Handbuch d. metallurg. Hüttenk. 2. Aufl. Bd. II, S. 539

der Luft zu dem Schmelzgut einander gegenüber nahe bei der Feuerbrücke angebracht. Der Herd ist ähnlich wie bei den Oefen zum Concentrationsschmelzen aus Rohschlacke und Quarz hergestellt. Der gesammte Process des Garmachens nimmt etwa 17 Stunden in Anspruch, und man lässt die einzelnen Operationen sich jedesmal sehr langsam und vollständig entwickeln, ehe man zur nächsten schreitet.

Nachdem die Beschickung von Schwarzkupfer (mit sonstigen Kupferabgängen und Klaubkupfer) in den rothglühenden Ofen eingetragen und die Thür sowie Luftcanäle in der Seitenwand geschlossen sind, giebt man ein kräftiges Feuer. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden ist das Metall rothglühend, nach 6 Stunden fängt es an abzuschmelzen. Man lässt alsdann etwas Luft durch die Schlitzze, bis das meiste Kupfer flüssig ist, und rührt um. Schon während des Schmelzens zeigt sich eine trockne ungeschmolzene Kruste (Gekrätz) an der Oberfläche, die man nun, wenn alles Kupfer flüssig ist, von dem Metall abnimmt; sie fließt mit grüner Farbe und stösst Rauch von Zinkdämpfen aus. Das Gekrätz enthält nach Gerhard

Kupferoxydul . .	50,16	Uebertrag .	94,51
Eisenoxydul . . .	27,70	Kieselerde . .	3,70
Bleioxyd . . . . .	2,23	Bittererde . . .	0,14
Kobaltoxyd . . . .	4,05	Kalk . . . . .	1,06
Zinkoxyd . . . . .	10,37	Thonerde . . .	0,34
	<u>94,51</u>		<u>99,75</u>

Nach dem Abzug des Gekrätzes folgt die eigentliche Oxydation, das „Verblasen“, d. h. fortgesetztes Schmelzen bei offenen Luftschlitzen, selbst theilweise offenen Thüren, um unter Einfluss des Luftsauerstoffs den Schwefel fortzuschaffen. Es entsteht eine treibende Bewegung auf dem Metall, die man durch Umrühren unterstützt, während die Bildung von Schlacken beginnt, die man von Zeit zu Zeit abzieht. Sie enthalten nach Nauwerk:

Kupferoxydul . . .	75,61	Uebertrag . .	84,91
Bleioxyd . . . . .	5,09	Zinnoxyd . .	2,16
Eisenoxydul . . . .	3,06	Silberoxyd . .	0,06
Nickeloxyd . . . . .	1,15	Kieselerde . .	11,18
	<u>84,91</u>		<u>98,31</u>

Während des Schlackenziehens werden die Zugänge für den directen Luftstrom geschlossen. Nach dem Abziehen der zweiten Schlacke beginnt das Kupfer nach vorausgegangener schwankender Bewegung (Arbeiten) zu sprühen, etwa 9 Stunden nach dem Einsatz, unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure durch Bildung von Kupferoxydul und Einwirkung desselben auf das Schwefelkupfer. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden hört das Sprühen auf, es steigen grössere Blasen mit einem eigenthümlichen Geräusch auf (das Braten), bis nach etwa 2 Stunden die Metallfläche wieder ruhig fließt, worauf man Proben mit dem Löffel zieht. Ist die dem



Löffel anhängende Kruste nicht mit grossen Lücken durchbrochen netzartig, sondern geschlossen und das Netzartige nur noch in feinen Zeichnungen kennbar, so ist das Kupfer gar und weich.

Es bleibt noch übrig, durch Umrühren mit einem grünen Birkenstamm (nach dem englischen Ausdruck „*poling*“ sehr übel „*Polen*“ genannt) durch Entfernung des Kupferoxyduls das Kupfer hammergar zu machen. Das gare Kupfer steigt stark beim Erkalten, weil es, solange noch Kupferoxydul vorhanden, schweflige Säure entwickelt. Mit dem Polen nimmt das Steigen allmähig ab; zuletzt steigen die Proben gar nicht mehr, aber der Bruch zeigt zwei abgegrenzte Schichten übereinander, eine obere feinkörnige mit violetten Flecken, eine untere mehr strahlige mit feinen langgestreckten Blasenräumen. Man „*polt*“ so lange bis die Grenze zwischen beiden verschwindet, und die Blasenräume, sowie das strahlige Gefüge vollständig dem feinkörnig dichten Platz macht (daher die Bezeichnung „*Dichtpolen*“ für den ersten Theil des Hammergarmachens).

Um den Rest des Schwefels aus dem Kupfer fortzuschaffen, der hartneckiger ist, wiederholt man den Wechsel von oxydirendem Schmelzen und „*Dichtpolen*“ noch zweimal, bis der Bruch der Probe feinkörnig strahlig, seidenglänzend und von schöner Rosafarbe erscheint. Alsdann beginnt das „*Zähpolen*“, der Schluss des Hammergarmachens, d. h. man fährt mit Polen fort, um das entschwefelte Kupfer möglichst frei von Kupferoxydul zu machen, bis die Probe gleichartig, feinsehnig, seidenglänzend von lichter Farbe und möglichst weich, schwer zu brechen ist. Ist dieser Punkt erreicht, so kellt man das Kupfer rasch in die Formen, ehe es wieder zu viel Kohlenstoff aufnimmt, und versichert sich während des Austragens durch Proben, dass die Zähigkeit nicht durch Kupferoxydulbildung wieder zurückgegangen.

Das Polen, Dicht- und Zähpolen mit den Zwischenprocessen zusammen dauert 3 bis 4 Stunden; man rechnet auf 100 Ctr. Schwarzkupfer von 94 Proc. Kupfer 85 bis 86 Ctr. Garkupfer und  $19\frac{3}{4}$  Ctr. Krätze worin 6 bis 12 Ctr. Kupfer.

Das Garmachen im Flammofen ist weder erheblich vortheilhafter in den Selbstkosten, noch ergiebiger in der Ausbeute, als das gleichzeitig fortbestehende Garmachen im Herd, welches etwa 3 Proc. Kupfer mehr liefert. Das Flammofenkupfer ist aber geschätzter und hat grösseren Handelswerth.

#### IV. Zugutemachung des Kupfers auf nassem Wege.

Die Zugutemachung des Kupfers auf trockenem Wege und die auf nassem Wege stehen in einem ganz ähnlichen Verhältniss zu einander, wie die gleichnamigen Probiervverfahren der Kupfererze. Der nasse Weg ist die Anwendung der durch die neuere Chemie gewonnenen Kenntnisse von dem Verhalten des Kupfers in seinen Verbindungen. So wie beim alten

Schmelzverfahren Alles durch eine Jahrhunderte lange Erfahrung geprüft und darum mehr festgestellt und abgeschlossen dasteht, so trägt bei der Methode auf nassem Wege Alles mehr den Charakter des Neuen, Werdenden, oft genug des blossen Versuchs und Projects, die erst ihre praktische Bewährung und durchführbare Form finden müssen. Man hat zwar seit unvordenklichen Zeiten aus den kupferhaltigen Auflösungen, wie sie sich durch Verwitterung der Erze beim Grubenbau (*Grubenwässer*) und in den Hütten bilden, das Kupfer durch Niederschlagung mit metallischem Eisen gewonnen (*Cementkupfer*), aber diese einzige Gewinnung auf nassem Wege ist isolirt, ohne Erweiterung und ohne Fortschritt geblieben. Sämmtliche schon jetzt sehr zahlreichen Methoden, welche der Gedanke umfasst, das Kupfer der Erze absichtlich durch Kunst in wässrige Lösung zu bringen und daraus durch Niederschlagung abzuscheiden, gehören der modernen Zeit an und sind aus der Einwirkung der wissenschaftlichen Chemie auf die Praxis hervorgegangen.

Die verhältnissmässige Leichtigkeit und Wohlfeilheit, mit der sich das Kupfer aus seinen in den Erzen vorkommenden Verbindungen in Auflösung überführen und daraus in sehr concentrirter Form niederschlagen lässt, musste über kurz oder lang darauf führen, eine Ausbeutung des Kupfers auf nassem Wege zu versuchen, wo das Schmelzverfahren zu kostspielig oder überhaupt unzulässig war. Dieses Verhältniss findet im Allgemeinen bei ärmeren Erzen statt, besonders bei ockrigen, wenn sie stark mit Quarz behaftet, aber auch bei kiesigen der Art, wenn die Kupferverbindungen sehr zertheilt in das taube Gestein eingesprengt sind, so dass sie sich nicht gut durch Aufbereitung concentriren lassen und mithin die Bewältigung der allzugrossen Massen der zu verschlackenden Beimengungen nicht mehr bezahlen.

Die Ueberführung des Kupfers in Lösung geschieht theilweise durch blosser Verwitterung, meist mit Zusätzen die sie befördern; theilweise durch Röstung der Erze mit und ohne Zusätze; theilweise endlich bei ockrigen Erzen direct durch Mineralsäuren ohne vorausgegangene Verwitterung oder Röstung. Gerade bei diesen ockrigen Erzen, wo die Anwendung der nassen Zugutemachung durch directes Ausziehen mit Säuren am meisten angezeigt ist, stösst man zuweilen auf eine bedeutende Schwierigkeit. Führen sie nämlich neben den Kupferverbindungen Kalk, Bittererde und kohlen-saures Eisen, so lösen sich diese stets vor dem Kupfer, und nehmen einen Antheil Säure als reinen Verlust vorweg. Ein Gehalt von mehr als 2 Proc. ist in der Regel hinreichend, alle Vorthelle zu verschlingen.

Ein anderer erheblicher Uebelstand liegt im Niederschlagen des aufgelösten Kupfers. Schon im Kleinen ist es schwierig, durch Ferhalten der Nebenerscheinungen aus Kupferlösungen durch Eisen ganz reines Kupfer zu fällen, — im Grossen durch verschiedene secundäre Processe völlig unmöglich. Der ständige Begleiter des Kupfers ist Eisen, und darum die aus den Erzen gewonnene Lösung stets eisenhaltig. Schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich an der Luft in Oxydsalz, welches

theils als neutrales gelöst bleibt, theils als basisches ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ) niederschlägt. Verdünnte Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd trüben sich in der Wärme, indem sie ebenfalls ein basisches Salz ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ ) fallen lassen. Aehnlich verhalten sich die Chlorverbindungen des Eisens. Bei der Auflösung des Eisens in den Kupferlösungen hinterlässt dieses Metall, besonders wenn man statt des vorzuziehenden Stabeisens (Blechabfälle etc.) Roheisen anwendet, nicht unbeträchtliche Mengen graphitartiger Substanzen. Endlich fällt das Eisen nicht bloss Kupfer, sondern alle negativeren Metalle (Arsenik etc.), wie solche in der Regel vorhanden sind. Alle diese Stoffe, die ockerartigen Eisenniederschläge, Graphit, fremde Metalle nebst dem in der Lauge schwebenden Erzstaub setzen sich mit dem gefällten Kupfer ab, und zwar in so grossen Mengen, dass das Kupfer meist nur die Hälfte des Gewichts, oft nur  $\frac{1}{3}$  und weniger ausmacht und schwierig zu reinigen ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Kalk vor dem Fällen des Kupfers lassen sich die schädlichen Eisensalze theilweise entfernen und viel zur Verbesserung des Kupferniederschlags thun. Auch hat man gesucht, das Eisen durch andere Fällungsmittel (Schwefelwasserstoff etc.) zu ersetzen.

Nicht weniger schaden die Eisenoxysalze durch eine sehr bedeutende Steigerung des Verbrauchs an dem ohnehin theuren metallischen Eisen. Schwefelsaures Eisenoxyd mit metallischem Eisen digerirt, wird zu Eisenoxydul (unter Entwicklung von Wasserstoff und Absatz von basischem Oxyd) reducirt (Berzelius). Auch die in den Laugen fast immer vorhandene freie Säure wirkt bei der unnützen Verzehrung des Eisens mit. Nach der Theorie sollte man zur Fällung von 8 Gewichtsthln. Kupfer 7 Gewichtsthle. Eisen brauchen, in der Wirklichkeit braucht man 14 bis 20 Gewichtsthle. und darüber.

### 1. Verfahren mit vorausgehender Röstung.

**Verfahren zu Rio tinto.** Zu Rio tinto<sup>1)</sup> im südlichen Spanien betreibt man den Bergbau auf sehr derben Schwefelkies, dem sehr wechselnde Mengen von Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz beigemengt sind, so dass der Kupfergehalt oft unter 1 Proc. sinkt, oft auf 30 Proc. steigt. Die Gruben liefern neben diesem Erz noch kupferhaltige Vitriole und Grubenwasser welche unmittelbar zur Cementation kommen.

Die in Haufen im Freien gerösteten Erze werden mit dem geförderten Vitriol in Behältern mit kaltem Wasser ausgelaugt, und die Lauge, nachdem sie sich in Satzbehältern geklärt, in Sümpfe abgelassen, worin man Roheisen einlegt. Der Verbrauch von diesem Material ist wegen des beträchtlichen Gehaltes der Lauge an Eisenoxysalzen ungewöhnlich hoch. Wenn die Lauge ausgefällt ist und blankes Eisen nicht mehr röthet — was im Sommer ungleich schneller als im Winter vor sich geht — so wird sie durch frische Lauge ersetzt, und so vier- bis fünfmal, bis hin-

<sup>1)</sup> C. Weltz, Berg- u. hüttenmännische Zeitung 1861. S. 286 u. S. 301.

reichend Niederschlag (*cascara*) vorhanden ist; dieser ist natürlich mit sehr beträchtlichen Mengen, meist der Hälfte seines Gewichts, basischer Eisenoxydsalze verunreinigt. Eine zweite Gattung noch unreineren Niederschlags von nur 8 bis 10 Proc. Kupfer (*papucha*) setzen die vom Eisen abgelassenen Laugen ab. Ungleich reiner als diese Fällungen aus den Laugen sind die aus den Cementwässern, welche man in Rinnen über Roheisen fließen lässt. Diese bedürfen auch weniger Eisen, und würden noch weniger brauchen, wenn die Wasser weniger sauer wären.

Die weitere Behandlung des getrockneten und in Ballen geformten Kupferschlammes bietet das Eigenthümliche, dass man diese Ballen, ehe man sie in dort üblicher Weise im offenen Herde bei Holzkohle auf Schwarzkupfer verarbeitet, einer eigenthümlichen Art von Röstung in Schachtöfen unterwirft. Sie gewinnen dadurch an Zusammenhang, während sich Arsen und Antimon verflüchtigt, die eingeschlossenen Theile von metallischem Eisen sich oxydiren und die basischen Eisenoxydsalze sich zersetzen. Man gewinnt so ein viel reineres Schwarzkupfer, welches 63 bis 66 Proc. des Schmelzguts beträgt und in Flammöfen gargemacht wird. Die jährliche Production in Rio tinto ist rasch von 5042 Ctr. im Jahre 1849 auf 14824 Ctr. im Jahre 1858 gestiegen.

**Bankart's Verfahren.** Die Methode der Kupfergewinnung von Bankart gründet sich auf die Umwandlung der schwefelhaltigen Kupfererze in schwefelsaures Kupfer durch Rösten bei Luftzutritt. Sie war eine Zeit lang in der Gegend von Neath im Gange, wo man Kiese von Cuba mit einem Kupfergehalte von 16 Proc. verarbeitete. Die Erze wurden unter Mühlsteinen gemahlen, und in Beschickungen von etwa 44 Ctr. in einem Röstofen von besonderer Einrichtung 24 Stunden lang unter fleissigem Umrühren und Luftzutritt an verschiedenen Oeffnungen behandelt. Vermöge der Einrichtung des Ofens kamen die Feuergase nicht in Berührung mit dem Erz, welches vielmehr in einem muffelartigen Raume ausgebreitet lag. Das gargeröstete Erz wurde in besonderen Localen in einer Art grosser Fässer von Holz,  $4\frac{1}{2}$  Fuss weit und  $\frac{1}{2}$  Fuss tief, ausgelaut, welche in drei Reihen terrassenartig aufgestellt waren. Jedes Fass war 3 Zoll über dem wirklichen mit einem falschen oder Siebboden und in dem Zwischenraum an der tiefsten Stelle mit einem Zapfen versehen. Ebenso mündete in jedes Fass ein Zweig des Dampfrohrs mit Hahn. Nachdem diese Fässer mit dem gerösteten Erz beschickt waren, liess man Wasser in die oberste Reihe und erhitze dieses durch den Dampfstrom bis zum Sieden, darauf zapfte man die Flüssigkeit in die Bottiche der zweiten Reihe und von da in die dritte; die wasserfreien Salze in dem Erz dieser beiden Reihen bewirkten eine Wärmeentwicklung, welche hinreichte, die Flüssigkeit jedesmal wieder zum Sieden zu bringen ohne neuen Dampfzufluss. Das einmal ausgewaschene Erz bedurfte eines zweiten und dritten Wassers zur vollständigen Erschöpfung; das erste Wasser, welches

aus der dritten Reihe von Bottichen als eine ziemlich concentrirte Lösung abfließt, kam zur weiteren Verarbeitung in die Fällbottiche.

Die Fällbottiche sind in einem besondern Locale, ähnlich wie die Auslaugebottiche, in 12 Reihen aufgestellt, jeder 6 Zoll höher als der vorhergehende. Sämmtliche Bottiche sind mit Eisen beschickt. Aus der untersten Reihe der Auslaugebottiche strömt die concentrirte Lauge in die oberste Reihe der Fällbottiche, und zwar so, dass der Strom erst an dem Boden der letzteren ausmündet. Nachdem die obersten Bottiche auf diese Weise gefüllt und die Laugen einen grossen Theil ihres Kupfers darin zurückgelassen haben, strömt die Flüssigkeit in die zweite Reihe und so fort durch alle zwölf, aber stets so, dass die Lauge jedesmal vom Boden abfließt. Beim Austritt aus der zwölften Reihe ist die Lauge vollständig entkupfert. Das Eisen der Fällbottiche und noch mehr das darin niedergeschlagene Kupfer halten viel Lauge zurück und müssen vorerst mit Wasser nachgewaschen werden. Das Kupfer setzt sich von allen Seiten auf das Eisen ab und hüllt es ein, zuweilen so dicht, dass es oft in ganzen Blättern abgehoben werden kann. Es ist daher durchaus nothwendig, das Eisen der Bottiche von Zeit zu Zeit abzuschleuern. Das niedergeschlagene Kupfer brauchte nur gesammelt und gar gemacht zu werden. Die entkupferte Lauge, nunmehr eine Auflösung von Eisenvitriol, wurde abgedampft, um dieses Salz auszukrystallisiren. — Das ausgelaugte Erz ist bei der soweit beschriebenen Behandlung nur in Beziehung auf die löslichen Kupfersalze, keineswegs in Beziehung auf seinen Kupfergehalt erschöpft. Man schafft es daher auf die Gewölbe der Röstöfen zum Trocknen, und unterwirft es mit  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts frischem Erz einer zweiten Röstung mit darauf folgendem Auslaugeprocess wie das erste Mal. Dieser zweiten Operation folgt eine dritte Röstung, nur mit frischem Erz statt Schwefelkies, und dritte Auslaugung.

Die Erze der verschiedenen Röstung kommen in einer bestimmten Ordnung in die Auslaugebottiche, und zwar so, dass das frische Erz immer die obere Reihe, das zum zweiten Mal geröstete die zweite, und das zum dritten Mal geröstete die dritte Reihe einnimmt. Das zum zweiten Mal geröstete Erz ist reicher an auflöslichen Kupfersalzen als das erste.

Bankart's Verfahren leidet, wie er selbst zugiebt, an folgenden Uebelständen:

1. Die Nothwendigkeit die Erze zu mahlen;
2. viel Transport des Erzgewichtes hin und her;
3. der Verlust an Kupfer durch Undichtheit der Bottiche u. s. w.;
4. das unvollständige Ausbringen, indem die Rückstände mehr Kupfer enthalten als die Rohschlacken der gewöhnlichen Verhüttung (nach Versuchen von R. Phillips gaben die abgelaugten Rückstände immer noch 0,62 Proc.);
5. der geringe Werth des Eisenvitriols, welcher die Kosten des Eisenverbrauchs und der Krystallisation nicht bezahlt;

6. die Schwierigkeit des Zugutemachens der Garschlacken, welche man hier nicht Gelegenheit hat, wie beim gewöhnlichen Verfahren, beim Steinschmelzen zuzusetzen.

Was den zweiten Einwurf betrifft, so wäre dieser wahrscheinlich dadurch zu beseitigen, dass man das Erz zunächst durch eine vorausgehende Roharbeit concentrirt und erst den gewonnenen Rohstein nach Bankart's Methode entkupfert. Der wesentliche Punkt und wichtige Vorzug, welcher den angeführten Uebelständen gegenübersteht, ist die grosse Reinheit und Güte des gewonnenen Kupfers. Die Theorie der Methode von Bankart bedarf nach dem, was in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, keiner weiteren Erläuterung, nur in Bezug auf die Wirkung des Schwefelkieses bei der dritten Röstung dürfte eine kurze Bemerkung am Platze sein. Bekanntlich verwandelt sich der Schwefelkies unter diesen Umständen zuerst in schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich weiterhin unter Entwicklung von Schwefelsäure in Eisenoxyd umsetzt. Die Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls geschieht früher, d. h. bei weniger hoher Temperatur als die des entsprechenden Kupfersalzes, der Eisenvitriol hat daher bei der letzten Röstung lediglich den Zweck, das noch vorhandene Kupferoxyd mit Schwefelsäure zu versehen, um es in schwefelsaures Salz überzuführen.

**Verfahren von Escalle.** Diese Methode wurde einige Jahre, aber mit ungünstigem Erfolg bezüglich der Rentabilität, in der Nähe von Marseille betrieben. Die zu einem feinen Pulver zerkleinerten Kiese wurden in einem Flammofen mit zwei Abtheilungen, und zwar zuerst in der vom Feuer entferntesten 12 Stunden lang geröstet: 1000 Kilogramm verloren dabei 17 Proc. an Gewicht. Nach dieser ersten Röstung zog man das Erz in die vordere Abtheilung und vermischte es mit Salzsäure von 1,124 specif. Gewicht, indem man es unter Umrühren 3 Stunden lang erhitzte. Die auf diese Weise gebildeten löslichen Chlorverbindungen wurden mit Wasser ausgewaschen und die gewonnene Lauge mit Schwefelcalcium aus den Sodarückständen etc. vorsichtig gefällt und der Zusatz des Fällungsmittels sogleich unterbrochen, wenn die Flüssigkeit aufhörte, mit Ammoniak auf Kupfer zu reagiren. In diesem Zeitpunkt sind nämlich die anderen Metalle, weil das Kupfer in Folge seiner grösseren Verwandtschaft zum Schwefel zuerst niedergeschlagen wird, noch in Lösung. Der Niederschlag ist also so gut wie reines Schwefelkupfer mit überschüssigem Schwefel. Er wurde von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, in Kuchen geformt und vor dem Gebläse bei Holzkohle in „Kupferschwamm“ verwandelt, der beim Garmachen ein sehr reines Kupfer lieferte.

**Verfahren zu Foldal.** Zu Foldal in Norwegen ist man durch die Armhaltigkeit der dortigen kupferhaltigen Schwefelkiese, die man sonst aber mit sehr geringem Erfolg bezüglich der Kosten durch Kernrösten anzureichern suchte (S. 373), auf die Zugutemachung auf nassem

Wege<sup>1)</sup> hingedrängt worden, und hat diesen um so lebhafter ergriffen, als man in dem dortigen Kiese nach Sinding's Methode ein treffliches Mittel fand, die Vitriollaugen mit Schwefelwasserstoff niederzuschlagen.

Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs lässt man die mittelst eines Generators aus Brennstoff entwickelten Gase durch einen viereckigen, mit aufgeschichtetem Kiese ausgefüllten Raum streichen. Die Hitze der brennenden Generatorgase bringt die Kiese sehr bald auf die Glühhitze, wobei sie sich zersetzen und der abgeschiedene Schwefel mit dem in den Gasen enthaltenen Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff zusammentritt. Der Generator und der Kiessbrennofen sind zusammengebaut und in unmittelbarer Verbindung. Der Generator besitzt die Form eines nach unten sehr verengten Schachtofens; in dieser dem Gestell der Eisenhöfen entsprechenden Verengung sind die Formen angebracht, durch welche das Ventilatorgebläse den Windstrom eintreibt, also an einer Stelle, wo sich nur verkohlter Brennstoff befindet. Die Producte der Verbrennung desselben sowie die Producte der trocknen Zersetzung des darüber befindlichen Brennstoffs ziehen nicht aufwärts durch die Brennstoffsäule, sondern abwärts durch einen die Sohle des Generatorschachtes bildenden Rost nach dem Kiesofen ab, in welchen sie von oben eintreten. Unmittelbar vor dem Eintritt werden sie mittelst eines Zweiges der Windführung aus zahlreichen feinen Oeffnungen mit Luft vermischt (beim Beginn mit einem glühenden Eisen entzündet) und brennend durch die Kiese streichen lassen. Das schwefelwasserstoffreiche Gasgemenge geht nach einer Reihe von Kammern, in welchen die Vitriollauge als feinzertheilter Regen niederfällt. Die Erze werden nämlich einer Kernröstung unterworfen, die Kerne verschmolzen und die Schalen zum Behuf der Zugutemachung auf nassem Wege ausgelaugt. Die Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff steht weit billiger als mit Eisen, sie soll leicht vor sich gehen, dieses Gas vollständig ausnutzen und ein „fast chemisch reines“ Kupfer liefern (doch wohl nur bei Abwesenheit anderer durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung fällbarer Metalle). Der durch Absitzen gesammelte, gewaschene und getrocknete Niederschlag soll 20 bis 40 Proc. Kupfer enthalten.

**Fällen mit Eisenschwamm.** Die Kostspieligkeit des Eisens zum Ausfällen des Kupfers, die man in Norwegen mit der Anwendung von Schwefelwasserstoff umgeht, suchte Aas<sup>2)</sup> zu Thydal dadurch zu beseitigen, dass er die beim Kernrösten fallenden ausgelaugten Schalen mit Kohlenklein mengt und mittelst Generatorgasen reducirt. Man erhält so das Eisen als Schwamm, und soll die Ausfällung des Kupfers damit billiger stehen als mit Schwefelwasserstoff nach der Sinding'schen Methode. Ausserdem liefert Eisen einen Niederschlag, der nur gargemacht zu wer-

<sup>1)</sup> C. Weltz, Berg- und hüttenmann. Zeitung 1862, S. 129.

<sup>2)</sup> Ebendas. 1862, S. 24.

den braucht, während der mit Schwefelwasserstoff gewonnene erst auf Schwarzkupfer verarbeitet werden muss.

De la Cenda<sup>1)</sup> dampft die Vitriollösung auf 60° B. ein, rührt sie mit 3 Proc. Holzkohlenpulver zu Brei an und streicht daraus Ziegel, die er im Töpferofen brennt und nach dem Ausglühen wie gewöhnlich auf Schwarzkupfer verarbeitet.

**Verfahren zu Linz am Rhein.** Die (besonders aus der Josephsgrube) von Rheinbreitenbach kommenden, aus kohlen-, arsenik-, phosphor- und salzsaurem Kupferoxyd mit Schwefelkupfer, Schwefeleisen und quarziger Gangart bestehenden Erze werden zu Linz am Rhein auf der Sternhütte zu Gute gemacht. Nach dem älteren recht sinnreichen Verfahren röstet man die ärmeren Erze von 1 bis 3 Proc. Kupfer in Schachtröstöfen (nach Art der Kiesöfen beim Betrieb der Schwefelsäurekammern) mit Zusatz von magerer Steinkohle, und behandelt den Garrost bei Zutritt der Luft mit schwefliger Säure. Zu dem Ende schichtet man sie in besondere dazu eingerichtete Behälter auf einem Rost, die gröberen zu unterst, die kleineren Brocken in die Mitte und den Schliech zu oberst. Diesen Rost baut man aus Basaltsäulen ein, indem man kurze Blöcke in angemessenen Entfernungen reihenweise aufstellt, und darüber lange dünnere Säulen in etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll Abstand legt. In den freien Raum unter dem Rost von etwa 1 Fuss Höhe leitet man die aus einem benachbarten Röstofen kommenden Gase, ein Gemisch von Luft, Stickstoff und schwefliger Säure, zu denen man Wasserdämpfe hinzutreten lässt. In der 2 $\frac{1}{2}$  bis 3 Fuss hohen Erzschiicht bildet sich nun neben schwefelsaurem Eisen etc. hauptsächlich schwefelsaures Kupfer, was man dadurch zu befördern sucht, dass man den Haufen anfangs mit Wasser übergiesst, nachher aber die gebildete Vitriollauge von Zeit zu Zeit mit Pumpen auf die Erze hebt und durchsickern lässt. Die Erze absorbiren bei richtiger und geschickter Aufschichtung auf dem Basaltrost die schweflige Säure ziemlich vollständig, müssen jedoch von Zeit zu Zeit während der drei- bis vierwöchentlichen Arbeit gewendet und umgelegt werden.

Die durch allmälige Anreicherung hinreichend stark gewordenen Laugen kommen in die Cementpfannen, wo man das Kupfer mit Eisenabfällen ausfällt.

Die schweflige Säure gewinnt man bei Gelegenheit der Röstung von Zinkerzen — Stufen und Schliche von Blende — in Schachtföfen zum Behuf der gleichzeitig betriebenen Zinkdestillation.

Neuerdings ist an die Stelle dieses älteren Verfahrens ein anderes, das Ausziehen der Erze mit Salzsäure<sup>2)</sup> getreten. Nach Absonderung der reichen Scheideerze zum Verschmelzen röstet man die ärmeren, sogenannten

<sup>1)</sup> Brevets d'invent. T. XXIV; auch Bullet. Soc. Encourag. 1859, p. 448.

<sup>2)</sup> Oestereich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1857, Nr. 35. — Kerl, Handb. d. metall. Hüttenkunde 2. Aufl. Bd. II, S. 610.



Lagerze von 1 bis 7 Proc. Kupfer in Flammöfen mit doppelter Sohle und übergiesst das Röstgut in Kästen mit doppeltem Boden mit verdünnter Salzsäure. Je nach dem Gehalt der Erze ist die sich bildende Vitriollauge früher oder später gesättigt und kann in die Behälter zum Niederschlagen des Cementkupfers mit Eisenblech abgelassen werden. Die Erzurückstände werden ein zweites Mal mit Salzsäure behandelt und ausgewaschen. Wenn sie noch über  $\frac{1}{2}$  Proc. Kupfer enthalten, in der Regel Folge mangelhafter Röstung, so stürzt man sie auf Haufen und übergiesst sie von Zeit zu Zeit bei freiem Zutritt der Luft mit Mutterlauge vom Niederschlagen des Kupfers mit Eisen. Diese Laugen enthalten anfänglich Eisenchlorür, welches jedoch an der Luft grossen Theils in Chlorid übergeht und als solches auf die Kupferverbindungen wirkt, die es, indem es sich wieder reducirt, in Chlorür verwandelt. Auch metallisches Kupfer wird bekanntlich von Eisenchlorid in gleicher Weise aufgelöst.

Aehnlich wie in Linz ist die Kupfergewinnung zu Stadtbergen in Westphalen.

**Verfahren von Bechi und Haupt.** Ein vielleicht in Zukunft wichtiges Verfahren des Kupferausbringens auf nassem Wege, von Bechi zu Florenz und Haupt aus Freiberg erfunden und für Hähner in England und Amerika patentirt, besteht darin, dass man durch eine mit Chlorentwicklung verbundene Röstung der Erze das Kupfer löslich macht, mit Wasser auszieht und fällt. Es ist auf der Kupferhütte zu Capanne-vechie im Gebirge von Massetano bei Massa maritima im Toskanischen im Grossen in Ausführung, wovon Petitgand<sup>1)</sup> folgende Beschreibung giebt.

Das Erz kommt von einem im Jura aufsitzenden mächtigen Quarzgang im Jurakalksteine und besteht aus Kupferkies mit sehr wenig Blende und Schwefelkies und 1,75 bis 2 Proc. Kupfer.

Man reinigt es durch Handscheidung, schlägt es in 4 bis 5 Centimeter dicke Stücke, die man bei Holz und Kohlen in Haufen von 4000 bis 5000 Ctrn. 12 bis 14 Tage röstet, hauptsächlich um die nun folgende Zerkleinerung unter Pochwerken und stehenden Mühlsteinen zu Pulver zu erleichtern. Mit diesem Pulver beschickt man die zur zweiten Röstung mit Kochsalz dienenden Röstöfen, die nach Art der Freiburger mit doppelter Sohle eingerichtet sind. Auf jede Sohle kommen 40 bis 50 Ctr. Erz, die man unter dem Einfluss einer hohen und wohlunterhaltenen Temperatur 2 bis 3 Stunden umrührt. Wenn die schwefligen Dämpfe aufhören sich zu entwickeln, so setzt man unter Verminderung des Feuers je nach dem Kupfergehalt des Erzes 2 bis 8 Ctr. Kochsalz zu, arbeitet dasselbe  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit dem Erz durch, und zieht dann den Garrost aus. Diese Operation des Röstens mit Kochsalz ist der wesentlichste und am meisten Uebung und Aufmerksamkeit erfordernde Theil der Arbeit.

<sup>1)</sup> Revue universelle T. II, p. 249. — Dingl. polyt. Journ. 147, S. 101.

Durch den nun folgenden Process werden die gebildeten löslichen Salze des Kupfers durch ein systematisches Auslaugen mit Wasser ausgezogen und die gewonnene Lösung (da Eisen zu theuer kommt) mit Kalkwasser niedergeschlagen, und die Niederschläge, die sogenannten „Oxychloride“, nachdem man sie durch Absitzen gesammelt, ausgestochen und getrocknet. Sie haben das Ansehen einer leichten etwas lockeren Erde von grünlicher Farbe, und bestehen nach einer Analyse der Pariser Bergschule aus:

Kupferoxyd . . . . .	26,8
Kupferchlorid . . . . .	4,4
Zinkoxyd . . . . .	2,6
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	4,6
Schwefelsaurem Kalk . . . . .	38,8
Wasser . . . . .	16,8
Sand etc. . . . .	6,0
	<hr/> 100,0

Die „Oxychloride“ werden in einem Krummofen verschmolzen, wobei etwas Schwarzkupfer und neben armen Schlacken ein Stein von 50 Proc. erfolgen, den man auf gewöhnliche Weise zu Gute macht.

Schaffner's<sup>1)</sup> Versuche über das in Rede stehende Verfahren erweiterten die Kenntnisse über das Wesen desselben in mehrfacher Beziehung. Als man das Erz soweit vorröstete, dass Wasser keine schwefelsauren Salze mehr auszog, und dann mit einem Kochsalzzusatz vom dreifachen Gewicht des Kupfers weiter röstete, so liess sich das Kupfer bis auf einen Rückstand von nur 0,2 Proc. auslaugen. Als der beste, am raschesten zum Ziele führende Weg ergab sich jedoch der, dass man beim Vorrösten bei niedriger Glühhitze möglichst viel schwefelsaure Salze zu bilden sucht, und als der geeignetste Zeitpunkt zum Zusetzen des Kochsalzes derjenige, wo aus dem wässerigen Auszug Ammoniak kein Eisen mehr fällt, sondern nur auf Kupfervitriol reagirt, wo also die schwefelsauren Eisensalze zersetzt, das schwefelsaure Kupfer noch unzersetzt ist. Dabei verflüchtigt sich etwas Kupferchlorid, welches zwar nicht wieder gewonnen werden kann, aber so wenig beträgt, dass sich der Gesamtverlust auf 2 bis  $4\frac{3}{4}$  Proc. des Kupfergehalts beschränkt. Es zeigte sich vortheilhaft, das mit Salz geröstete Erz mit Salzsäure und Cementmutterlauge befeuchtet liegen zu lassen, weil alsdann das Kupfer sich leicht löste, während bei unmittelbarem Ausziehen des frischen Rostes mit angesäuertem Wasser ein grünes basisches schwerlösliches Kupfersalz zu entstehen pflegt.

Ausziehen des Kupfers aus den Erzen durch blosses Rösten ohne Kochsalz misslang und gab höchstens die Hälfte des Kupfergehalts. Damit fällt Gruner's<sup>2)</sup> Ansicht, dass das Kochsalz bei dem in Rede ste-

<sup>1)</sup> Kerl, Metall. Hüttenkunde 2. Aufl. Bd. II, S. 591.

<sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeitung 1858, S. 325.

henden Process ganz und gar müssig sei und es sich nur um Bildung von Vitriolen durch Röstung handle, und erscheint Bechi's später durch Gurlt<sup>1)</sup> gestützte Methode gerechtfertigt. Nach Plattner erzeugt sich bei einer schwachen Röstung, wie die obige, Halbschwefelkupfer und Halbschwefeleisen, welche sich mit dem hinzugefügten Kochsalz bei Luftzutritt zersetzen, so zwar dass sich Chlorüre beider Metalle und schwefelsaures Natron bildet. Nach Bechi und Haupt soll sich unter dem Einfluss des Kochsalzes Kupferoxychlorür bilden, während sich nach Petitgaud Kupferoxyd und Kochsalz zu Kupferchlorür und Natron umsetzen, welches letztere an die stets vorhandene Kieselerde geht. — Die Behandlung mit Kochsalz dürfte auch dazu beitragen, schädliche Metalle, wie Zink, Arsen, Antimon, durch Bildung von Chloriden zu verflüchtigen und so auf grössere Reinheit des Kupfers zu wirken.

**Verfahren von Cobley.** Th. Cobley<sup>2)</sup> lässt nach seinem Patent zur Gewinnung des Kupfers aus armen Erzen, dieselben nach der gewöhnlichen Röstung mit Chlormagnesium (Salzmutterlauge) vermischt so lange in der Rothglühhitze behandeln als noch weisse Dämpfe fortgehen. Es sei dann das Kupfer in lösliches Chlorkupfer verwandelt, welches man nur auszulaugen und zu fällen brauche. Zur Fällung diene am besten Magnesia (aus natürlicher kohlensaurer oder durch Zersetzung von Chlormagnesia in der Hitze gewonnen) weil sie dann in der Flüssigkeit über dem Niederschlag als Chlormagnesium wieder gewonnen werde und zum Behandeln der gerösteten Erze verwendbar sei.

**Stromeyer's Verfahren.** A. Stromeyer<sup>3)</sup> beobachtete, dass eine Lösung des Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Kupferoxydul mit unterschwefligsaurem Natron ( $\text{Cu}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_2 + 3 \text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2$ ) von kohlensaurem Natron nicht gefällt wird, weder kalt noch kochend, noch nach längerem Stehen. Seiner Ansicht nach lässt sich nun dieses Verhalten für die Praxis bei Malachit und Lasur enthaltenden Erzen ausbeuten, indem man diese mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in der Siedhitze behandelt, dem man zur Reduction des Kupferoxyds schwefligsaures Natron zusetzt. Diese Lösung böte zugleich den Vortheil, da sie auf den Kalk nicht einwirkt, selbst bei sehr kalkhaltigen Erzen brauchbar zu sein, die sich zum Ausziehen des Kupfers mit Säure nicht eignen. Aus der gewonnenen Lösung sei das Kupfer am besten mit Schwefelnatrium zu fällen, weil dann das unterschwefligsaure Natron wieder gewonnen werde.

Nach den Erfahrungen von G. Bischof<sup>4)</sup>, Vater und Sohn, leidet das Stromeyer'sche Verfahren für die Ausführung im Grossen an man-

<sup>1)</sup> Berg- und hüttenmänn. Zeitung 1860, S. 433.

<sup>2)</sup> Rep. pat. invent. Aug. 1861, S. 165.

<sup>3)</sup> Bergwerksfreund Bd. XXII.

<sup>4)</sup> Oestereich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 5.

cherlei Schwierigkeiten. Diese sind: dass der an Schwefel gebundene Theil des Kupfers nicht aufgelöst wird; die grosse Zersetzbarkeit schon nach einigen Tagen; Verlangsamung der Lösung der Kupferverbindungen bei Gegenwart von Kalk; grosse Verdünnung der als Nebenproduct gewonnenen Natronsalze; endlich die grosse Umständlichkeit, indem es drei Processe zur Darstellung des Lösungsmittels, zwei zur Abscheidung des Kupfers aus Erzen erheischt, ohne die für die Zugutemachung des Schwefelkupfers erforderlichen. Zudem geht der an Schwefel gebundene Kupfergehalt der Erze verloren, weil sich nur die Sauerstoffverbindungen in dem Lösungsmittel lösen. Die Gegenwart des Kalks verzögert die Auflösung der Kupfererze ums Drei- bis Vierfache und macht die leichte Zersetzbarkeit des unterschwefligsauren Natrons, welche sich schon nach einigen Tagen durch abgeschwächte Wirkung fühlbar.

**Richardson's Verfahren.** Nach Th. Richardson<sup>1)</sup> soll man den Kiesen das Kupfer dadurch entziehen, dass man sie mit Seewasser oder Salzsoole befeuchtet, bei etwa 27°C. ausgebreitet an feuchter Luft liegen lässt, öfters umschauelt und zuletzt auslaugt. R. Wagner bemerkt dazu, dass sich unter diesen Umständen zumeist unlösliches basisches Kupferchlorid bilden werde.

**Verschiedene sonstige Methoden.** Unter den sonst in Vorschlag gekommenen Processen mögen in der Kürze noch folgende erwähnt werden:

Levis und Roberts<sup>2)</sup> ziehen das gepulverte und in einer Art Kalköfen geröstete Erz mit Schwefel- oder Salzsäure noch warm aus und fällen das Kupfer mit Abfällen von Eisenblech. — Spence<sup>3)</sup> zieht die Erze mit Salzsäure aus, die man vorher mit 1 Proc. Natronsalpeter versetzt, so dass eine salpeterhaltige Salzsäure entsteht, welche das Kupfer rascher und leichter auszieht. — Dachne<sup>4)</sup> röstet das gemahlene Erz mit Zusatz von Eisenvitriol, bis dieser zu Eisenoxyd zersetzt ist. Dabei soll die Schwefelsäure an das Kupfer gehen und dieses mit Wasser auflöslich machen. Kiesige Erze müssen erst für sich abgeröstet werden, ehe man Eisenvitriol zusetzt.

Aus den bei der Schwefelsäurefabrikation zur Entwicklung von schwefliger Säure abgerösteten Kiesen lässt sich das Kupfer ebenfalls auf nassem Wege gewinnen. nach C. F. Clements<sup>5)</sup> durch Behandeln derselben zuerst in Salzsäuredämpfen, dann soviel zur Erwärmung erforderlich in Wasserdampf, dann Auslaugen. Nach W. Gossage<sup>6)</sup> soll man mit Eisenchlorid und Salzsäure das Kupfer ausziehen und mit feinertheiltem

<sup>1)</sup> Repert. pat. invent. Mai 1860, S. 425.

<sup>2)</sup> Repert. pat. invent., März 1858, S. 236.

<sup>3)</sup> Ebendas., August 1861, S. 105.

<sup>4)</sup> Wochenschrift des schlesischen Vereins f. Berg- u. Hüttenwesen 1861, Nr. 33.

<sup>5)</sup> Rep. pat. invent. Juni 1857, S. 480.

<sup>6)</sup> Mining Journ. 1859, S. 739.

Schwefeleisen fällen. E. Haefely <sup>1)</sup> schlägt vor, die gebrauchten Kiese nochmals nachzurösten, um den Schwefel vollständiger auszutreiben, und mit der von der Entwicklung des Chlors mit Salzsäure zurückbleibenden Flüssigkeit einer systematischen Ausziehung zu unterwerfen und die gewonnene Lauge mit dem Rückstand von der Auslaugung der rohen Soda (Schwefelcalcium-Kalk) zu fällen.

## 2) Unmittelbares Ausziehen des Kupfers auf nassem Wege.

**Schwierigkeit durch Kalkgehalt.** Das Ausziehen der gerösteten Schwefelkupfer enthaltenden, oder der natürlichen ockrigen Kupfererze mittelst Mineralsäure und Ausfällen des Kupfers aus der Lösung ist Gegenstand zahlreicher Patente und Unternehmungen geworden, insofern die heut zu Tage so billige Herstellung der Salz- und Schwefelsäure, besonders bei armen Erzen, entschiedene Vortheile in Aussicht stellen.

Unglücklicherweise ist gerade bei vielen armhaltigen Erzen (Schiefern, kupferhaltigen Sandsteinen etc.), wo die Anwendung dieser Ausziehung gerade angezeigt wäre, wie schon erwähnt, der Kalkgehalt ein wesentliches Hinderniss. In der Regel hört der Vortheil schon von einem Kalkgehalt über 2 Procent auf, aber es kommen Erze mit 7 bis 9 und mehr Procent Kalk vor.

Die Methode von Stromeyer, wenn sie sonst praktisch wäre, enthält eine Lösung der Frage von den sehr kalkhaltigen Erzen. Ganz anders, aber einfacher in der Ausführung, ist der von G. Bischof jun. <sup>2)</sup> angegebene Weg. Er calcinirt die Erze in einem gewöhnlichen Kalkofen bei einer Temperatur, wobei zwar Kalk und Bittererde ihre Kohlensäure abgeben, aber Kupfer und Silber noch keine Verbindung mit der Kiesel-erde eingehen. Durch Behandeln der so gebrannten Erze in Wasser bilden die beiden Erdbasen Hydrate, die sich aufschlämmen und so von den metallführenden Theilen durch Waschen getrennt werden können. Durch mechanische Aufbereitung ohne Brennen hat sich dies immer als unausführbar gezeigt, weil die Kupferverbindung meist als fein zertheilter Anflug vorhanden ist.

Durch Verschmelzen der gereinigten Erze auf Kupferstein, Rösten desselben in der Muffel, bei niederer Rothglühhitze und Auslaugen mit Säure erhält man die mit Eisen oder Bittererde (wobei man Bittersalz als Nebenproduct gewinnt) auszufällende Kupferlauge.

**Verfahren auf Alderley Edge.** Ein einfaches Ausziehen des Kupfers aus seinen Erzen mit Salzsäure wird von J. Michell <sup>3)</sup> auf den

<sup>1)</sup> London. Journ. of Arts, May 1862, S. 278.

<sup>2)</sup> London. Journ. of Arts., May 1862, S. 277.

<sup>3)</sup> Mining Journal 1860, p. 686. — Compt. rend. T. XXXV, p. 18.

dem Lord Stanley gehörigen Werken von Alderley Edge im Grossen betrieben. Die Erze brechen im jüngern bunten Sandstein, und bestehen aus einem stets wechselnden Gemenge von Kupferoxyd mit arsen-, kohlen-, phosphorsaurem etc. Kupfer, eingesprengt in einen weissen, weichen Sandstein.

Man schaffte die von den Quetschwalzen zu Stücken von  $\frac{1}{2}$  Zoll und weniger zerkleinerten Erze nach den Auslaugebehältern von Holz oder Stein mit durchbrochenem Holzboden, den man mit Stroh bedeckt. Die Behälter halten bei 4 Fuss Tiefe, 11 Fuss Länge und 8 Fuss Breite 9 Tonnen Erz, welches man zunächst mit roher Salzsäure tränkt, soviel, dass etwa  $\frac{3}{4}$  des Kupfergehalts gelöst werden können, worauf man mit den Wassern vom Auswaschen des Erzes aus anderen Behältern bis 2 Zoll unterm Rand auffüllt und die Flüssigkeit mittelst Pumpen von unten über das Erz hebt, durch welches sie zurückfliesst. Wenn die Dichte der Lösung nicht mehr zunimmt, zieht man sie nach den Fällbehältern ab und schlägt sie mit Eisenabgängen nieder. Die rückständigen Erze werden nochmals mit Salzsäure wie vorher behandelt (die dadurch entstehende schwache Lösung ist es, die auf die frischen Erze kommt) und mit Wasser ausgewaschen, welches dann zum Verdünnen der Salzsäure dient.

Anfangs war man sehr durch den Arsenikgehalt der Erze behelligt, der sich mit dem Cementkupfer niederschlägt. Erst seitdem man gelernt hat, ihn mittelst der entkupferten eisenhaltigen Laugen zu beseitigen, erhält man reines Kupfer. Wenn man ein Maasstheil kupferhaltige mit einem Maasstheil entkupferter Lauge zum Sieden erhitzt, so schlägt sich der Arsenik als weisses arsensaures Eisenoxyd nieder. Nach der Abscheidung des Arseniks giesst man die Laugen sammt Niederschlag über das Erz, welches dann als Filter dient.

**Barruel's Methode.** Broomann hat ein Patent auf ein von Barruel<sup>1)</sup> vorgeschlagenes Verfahren genommen, wonach man das feingepochte Erz mit ungefähr einem gleichen Gewicht Wasser übergiesst, welches man mit Ammoniak versetzt. Das Ammoniak soll wenigstens 1 Aequivalent für jedes Aequivalent Kupfer, höchstens aber  $\frac{1}{4}$  des Kupfergehalts betragen. Man lässt nun durch das Gemisch, während man es durch Umrühren am Absitzen hindert, mittelst eines Ventilators Luft streichen. Unter Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgt eine energische Oxydation, wobei ein Theil des Ammoniaks in salpetrigsaures, selbst metallisches Kupfer rasch in Oxyd verwandelt und von dem Ammoniaksalz aufgelöst wird. Im Grossen soll zur vollständigen Auflösung des Kupfers eine Zeit von 6 bis 8 Stunden genügen. Man soll die Lauge klar abziehen und destilliren, wobei sich Kupferoxyd in glimmerartigen Blättchen abscheide und das Ammoniak wiedergewonnen werde. Was die praktische Branchbarkeit des Verfahrens anbelangt, so hat man bei einem Versuch im Grossen

<sup>1)</sup> Mining Journal 1860. p. 686. -- Compt. rend. T. XXXV, p. 18.

am Rhein alsbald gefunden, dass das Ammoniak — obwohl man in luftdichten Gefässen arbeitete — nur theilweise wiedergewonnen wurde und alsbald ganz verschwand, weil die thonigen Bestandtheile der Kupferschiefer das Ammoniak der Lösung entziehen, ähnlich wie dies bei der Ackerkrume der Fall.

**Cementkupfer.** Unter mancherlei Umständen bilden sich aus den Erzen durch Oxydationsprocesse auflösliche Kupfersalze, welche sich gebotenen Falls in Wasser auflösen. Aus diesen Auflösungen, wie z. B. Grubenwassern und dergleichen, pflegt man das Kupfer in Grosseim mit metallischem Eisen auszufällen; so gewonnenes Kupfer nennt man „Cementkupfer“.

Cementkupfer gewinnt man an vielen Orten, so z. B. auf den Amlwch-Kupferwerken auf der Insel Anglesea <sup>1)</sup> nach einer dem Verfasser von Evans gemachten Mittheilung in folgender Weise. Man hat hier zweierlei Arten von Kupferwässern: Die eine Art bildet sich, wenn der Regen die über die Halde gestürzten Abgänge von Erzen durchsinkt, welche in der Nähe der Gruben umherliegen; die andere Art sind die durch Pumpen geförderten Grubenwässer. Diese kupferhaltigen Wässer beiderlei Art werden in grossen, in etwa 100 Fuss langen, 25 Fuss breiten und 20 Zoll tiefen rechteckigen Gruben präcipitirt. Diese Gruben sind theilweise mit altem Eisen ausgefüllt, hauptsächlich mit Abschnitzeln aus Weissblechfabriken, alten Gezähen und alten Weissblechgeräthen. Auf dieses Eisen lässt man das kupferhaltige Wasser einlaufen und zwar von der ersten Grube in die zweite, von der zweiten in die dritte und so fort, wobei Zu- und Abfluss sich stets an gegenüberstehenden Seiten der Grube befinden. Die Gruben bilden nämlich Systeme oder Reihen in einer Anzahl, welche von der Quantität der zu verarbeitenden Wässer, ihrem Kupfergehalt und der Menge des in den letzten Gruben gefällten Kupfers abhängt. In dem Hauptsysteme der Monagruben gewinnt man dreierlei Art von Niederschlag: Die beste aus den vier ersten Gruben giebt etwa 13 Procent Kupfer, die zweite aus den sechs mittleren Gruben giebt ungefähr 8 Procent und die dritte aus den untersten Gruben liefert etwa 5 Procent. Man muss den Niederschlag in den letzten Gruben öfter und in kurzen Zwischenräumen probiren, damit man jedenfalls innerhalb des schmelzwürdigen Kupfergehalts bleibt. Je nach der Witterung und Lufttemperatur in 10 Wochen oder länger, ist die Fällung beendet und man kann zum Ablassen der entkupferten Flüssigkeit und zum Sammeln des Niederschlags schreiten. Diese Arbeit wird wesentlich dadurch unterstützt, dass man den Boden der Gruben nicht eben, sondern wellenförmig anlegt. Man krückt das Eisen auf die höher gelegenen

<sup>1)</sup> Vgl. auch Briefe über die Insel Anglesea, vorzüglich das dasige Kupferwerk etc. A. G. L. Lentin, Leipzig 1800. S. 68. Ferner Aikins, Tour through North Wales 1797.

Theile des Bodens und wäscht es wiederholt mit der Flüssigkeit ab, die dann immer wieder in die Vertiefung zurückfliesst und das dem Eisen anhängende Kupfer mit fortnimmt. Man erhält so einen Schlamm, den man in Fässer ausschöpft und in Sumpfen von 60 Fuss Länge, 20 Fuss Breite und 3 Fuss Tiefe zuerst absitzen und dann zu einer steifen Masse oder doch so weit abtrocknen lässt, dass man ihn mit der Schaufel auf die Gewölbe der Flammöfen werfen kann, wo er bei mässiger Wärme bis zu einem Gehalt von 4 oder 5 bis höchstens 16 Proc. Wasser austrocknet. Eine andere Quelle, und zwar von reicherm Niederschlag, ist der aus kleineren Stücken bestehende Theil des alten Eisens, welchen man sammelt und über ein Sieb, (25 Maschen auf 1 Quadratzoll) unter Rütteln durchwäscht. Man erhält auf diese Weise aus dem Wasser einen Schlamm (*ro-wings*) von 30 Procent Kupfer.

Die Verhüttung dieser verschiedenen Kupferschlämme ist in der Kürze folgende:

1. Rohschmelzen in 4 Stunden; es fällt ein Stein von 60 Procent Kupfer und eine Schlacke von 1 Procent, die man als Zuschlag beim Erzrohschmelzen verwendet;
2. der Rohstein von 1. wird 12 Stunden lang geröstet und durch abermalige Verschmelzung in einen Stein von 68 Procent Kupfer verwandelt;
3. auch dieser Stein wird nochmals geröstet und zu einem Stein von 80 Procent umgeschmolzen, welcher letztere Stein endlich
4. durch die letzte Röstung und Verschmelzen mit den „bottoms“ vom „Best-selected“-Process (s. S. 397) in 24 Stunden Schwarzkupfer von 91 Procent Kupfer zum Garmachen liefert.

Auch an einer Menge anderer Orten, so am Rammelsberg bei Goslar am Harz, zu Schmöllnitz in Ungarn, wird in ähnlicher Weise Cementkupfer gewonnen.

#### F. Zusammensetzung des käuflichen Kupfers.

Die folgenden Analysen von käuflichem Kupfer geben eine Uebersicht über die in denselben gewöhnlich anzutreffenden Beimengungen.



Bestandtheile.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer . . . . .	99,55	99,17	99,460	98,65	99,61	93,25
Kupferoxydul . . .	—	—	—	—	—	—
Schwefel . . . . .	0,11	—	0,017	—	—	—
Eisen . . . . .	0,15	0,05	0,011	0,05	0,02	0,13
Blei . . . . .	0,19	0,47	Schwache Spur	0,75	Spur	1,09
Zinn . . . . .	—	—	„	—	0,27	—
Silber . . . . .	—	0,23	0,065	0,22	Spur	0,13
Gold . . . . .	—	—	0,0015	—	—	—
Nickel . . . . .	—	—	0,110	—	—	0,24
Kobalt . . . . .	—	—		—	—	—
Mangan . . . . .	—	0,05	—	—	Spur	—
Kalium . . . . .	—	—	—	—	—	—
Calcium . . . . .	—	—	—	0,09	—	0,11
Magnesium . . . .	—	—	—	0,03	—	
Aluminium . . . .	—	—	—	0,02	0,09	0,05
Vanadium . . . . .	—	—	—	—	—	—
Silicium . . . . .	—	—	—	0,05	—	—
Schlacke . . . . .	—	0,03	—	—	—	—
	100,00	100,00	99,6645	99,86	99,9	100,00

Bestandtheile.	7.	8.	9.	10.	11 *).
Kupfer . . . . .	98,97	96,54	99,12	98,73	—
Kupferoxydul . . .	—	1,41	—	—	—
Schwefel . . . . .	Spur	—	—	—	—
Eisen . . . . .	0,23	0,78	0,17	0,07	0,03
Blei . . . . .	0,07	—	—	0,74	—
Zinn . . . . .	—	—	—	—	Schwache Spur
Silber . . . . .	0,13	—	—	0,06	—
Gold . . . . .	—	—	—	—	Schwache Spur
Nickel . . . . .	0,27	—	—	Spur	0,13
Kobalt . . . . .	—	—	—	0,14	—
Mangan . . . . .	—	—	—	—	—
Kalium . . . . .	0,07	—	0,38	0,17	—
Calcium . . . . .	0,04	—	0,33	0,09	—
Magnesium . . . .	Spur	—	—	—	—
Aluminium . . . .	—	—	—	—	—
Vanadium . . . . .	—	0,21	—	—	—
Silicium . . . . .	—	—	—	—	—
Schlacke . . . . .	0,22	—	—	—	—
	100,00	98,94	100,00	100,00	—

\*) Unvollständig analysirt.

1. Garkupfer von Gustavsberg und Karlsberg in Schweden, analysirt von Genth;
2. Garkupfer von Avista in Schweden, von demselben;
3. Garkupfer von Atvidaberg in Schweden, analysirt in der Bergschule zu Fahlun;
4. schwedisches Rosettenkupfer von unbekanntem Ursprung, analysirt von Kobell;
5. norwegisches Kupfer, analysirt von Genth;
6. Rosettenkupfer von Mansfeld, analysirt von Kobell;
7. Garkupferkönig von Riechelsdorf, analysirt von Genth;
8. Perm'sches Kupfer vom Ural, analysirt von Choubine;
9. aus der Schweiz nach Frankreich eingeführtes Kupfer, ausgezeichnet durch Weichheit und Dehnbarkeit, analysirt von Berthier;
10. japanisches Kupfer, von demselben;
11. Probe von japanischem Kupfer, durch den britischen Consul in China erhalten, analysirt von Dick.

Ueberblickt man die vorstehenden Analysen, so muss die Abwesenheit von Antimon und Arsenik auffallen, welche Metalle doch sicher Bestandtheile der meisten Sorten Kupfer sind.

Nach einer Beobachtung von Bloxam<sup>1)</sup>, welche F. A. Abel und F. Field<sup>2)</sup> bestätigen, besitzt das Schwefelkupfer die Eigenschaft, die Auflösung der Sulfuride des Arsens und Zinns (Antimons?) im Schwefelwasserstoffammoniak zu hindern, so dass ein Gehalt von 1 Procent Arsenik und sogar 20 bis 30 Procent Zinn bei der Analyse auf diese Weise verlarvt und unentdeckt bleiben kann.

Dass die in den Analysen der vorstehenden Tabelle aufgeführten Körper nicht die einzigen Gemengtheile des käuflichen Kupfers sind, beweisen die Beobachtungen von Max, Herzog von Leuchtenberg<sup>3)</sup>, über das Verhalten dieses Metalls bei galvanischen Versuchen. Im Verlauf der Auflösung des als Anode dienenden Kupfers in einer Lösung von Kupfervitriol scheidet sich ein schwarzer, nach dem Waschen und Trocknen dunkelgrauer, ins Grüne stechender Niederschlag ab, welcher die Verunreinigungen des Kupfers vorerst die elektronegativen, dann aber auch positiven, vermuthlich durch Einhüllung u. a. Kupfer und Eisen, enthält. Eine Durchschnittsprobe einer 40 Pud betragenden Menge solchen Niederschlags aus finnischem und aus sibirischem Kupfer ergab bei der Analyse:

<sup>1)</sup> Quart. Journ. Chem. Soc. T. V, p. 119. — <sup>2)</sup> Chem. News Novbr. 1861, S. 264. — <sup>3)</sup> Bulletin physicomathem. Acad. de St. Petersbourg 1848, Nr. 158.

	Transport . . .	58,13			
Sand . . . . .	1,90		Kupfer . . . . .	9,24	
Antimon . . . .	9,22		Eisen . . . . .	0,30	
Zinn . . . . .	33,50		Nickel . . . . .	2,26	
Arsen . . . . .	7,40		Kobalt . . . . .	0,86	
Platin . . . . .	0,44		Vanadium . . . .	0,64	
Gold . . . . .	0,98		Schwefel . . . . .	2,46	
Silber . . . . .	4,54		Selen . . . . .	1,27	
Blei . . . . .	0,15		Sauerstoff u. Verlust	24,84	
	<u>58,13</u>		Summa	<u>100,00</u>	

Ein Theil dieser Stoffe stammt jedoch nicht vom Kupfer, sondern wahrscheinlich vom Vitriol her, ein Theil des Zinns von den gelötheten Stellen der Anode, Schwefel und Selen endlich von der Schwefelsäure.

In einem Stück Kupfer — vermuthlich einer ehemaligen Messerklinge, welche man 13 Fuss unter der Oberfläche in der Nähe der Statue von Ramesses II. von Aegypten (etwa 1400 vor Christo) — fand C. Tookey im Laboratorium des Verfassers:

Kupfer . . . . .	97,12
Arsenik . . . . .	2,29
Eisen . . . . .	0,43
Zinn (mit Spuren von Gold) . .	<u>0,24</u>
	100,08

Ungeachtet des ziemlich erheblichen, wahrscheinlich absichtlich und der Härtung wegen zugesetzten Arsenikgehalts, war diese Klinge vollständig weich. Ein Antimongehalt ist von Henry und dem Verfasser in einem angeblich aus den vortrefflichen Burra-Burra-Erzen gewonnenen Kupfer beobachtet worden. Im Laboratorium der Bergschule zu London untersuchte man ein Kupfer mit einem Gehalt von etwa 30 Unzen Antimon in der Tonne. Es zeigte zu Blech gewalzt und mit der Scheere geschnitten eine eigenthümliche Rauheit auf der Schnittfläche. Auch Wismuth, welches in den mitgetheilten Analysen fehlt, kommt zuweilen in sehr wahrnehmbarer Menge vor. Das Eisen, in geringer Menge fast in jedem Kupfer enthalten, kann nichts destoweniger auch in grösseren Beträgen vorkommen, so z. B. ergab eine alte indische Kupfermünze von feinkörnigem Bruch bei der Analyse durch C. Tookey:

Kupfer . . . .	94,59
Eisen . . . .	<u>5,06</u>
	99,65

Levol<sup>1)</sup> fand in einem australischen Schwarzkupfer in Zainen, welches zwar einen hohen Kupfergehalt besass, aber dem Garmachen in

<sup>1)</sup> Bullet. Soc. Encourag. 1853, p. 746.

auffallender Weise widerstand, neben den gewöhnlichen Bestandtheilen 0,144 Proc. Wismuth. Nach dem Garmachen blieb darin immer noch 0,048 Proc., neben Blei, Silber und Gold. Bei sonst grosser Aehnlichkeit mit dem Blei hat mithin das Wismuth auf das Kupfer den entgegengesetzten Einfluss.

Aluminium<sup>1)</sup> wirkt bei einem Betrag von 1 Proc. schon auffallend härtend, ohne gerade die Hämmerbarkeit in gleichem Maass zu vermindern.

### Kupfer als Schiffsbeschlag.

Bekanntlich werden grosse Massen von Kupferblechen zum Beschlagen der Seeschiffe verwendet. Diese Beschläge sind im Allgemeinen von beschränkter Dauer, aber die Art, wie sie von dem Seewasser zerfressen werden, der Grad und die Zeit, in denen dieses geschieht, sind erfahrungsmässig auffallend verschieden. Mitunter zeigt sich der Angriff des Seewassers gleichförmig über die ganze Fläche des Beschlags, zuweilen zeigen sich nur einzelne Blechtafeln angefressen. Manche Schiffsbeschläge widerstehen eine Reihe von Jahren der Einwirkung des Seewassers, ohne merkliche Spuren von Corrosion zu zeigen, während andere im Verlauf von wenigen Monaten wie Bienrosen oder in unregelmässigen Löchern von grösserem Umfang durchfressen sind und der Beschlag in beiden Fällen die Seetüchtigkeit verliert.

Auf dem Kupfer bildet sich unter dem Einfluss des Seewassers ein grüner Ueberzug, welcher wahrscheinlich vorwiegend aus Kupferoxychlorid besteht, ein Product der Zusammenwirkung der atmosphärischen Luft mit den Chlorverbindungen des Seewassers.

Wenn sich dieser Ueberzug einmal gebildet hat, so greifen verwickelte elektrische Einwirkungen Platz, die wieder anderweitige Verbindungen erzeugen; Vorgänge, die bis jetzt nur sehr unvollkommen gekannt und studirt sind, ein so hohes Interesse sich auch daran knüpft. Auf einem alten Schiffsbeschlag, den der Verfasser Gelegenheit hatte in Paris zu sehen, unterschied man kleine, aber sehr deutliche Krystalle von Kupferoxydul.

**Einfluss der physikalischen Eigenschaften.** Ungeachtet der unausgesetzten Aufmerksamkeit, welche die englische Admiralität seit 60 Jahren der Frage von den Schiffsbeschlägen gewidmet hat, ungeachtet verschiedener Commissionsberichte darüber, ungeachtet einer Masse von Beobachtungen und Versuche in den Schiffswerften der Kriegsmarine und ungeachtet endlich dessen, was man von anderen Regierungen darüber in Erfahrung gebracht hat, — ist doch unsere Kenntniss über die Ursache der Zerstörung der Kupferbeschläge und der so ungleichen Nei-

<sup>1)</sup> Tissier, Technologist. April 1862, S. 348.

gung des Kupfers dazu zur Zeit noch sehr beschränkt und daher diese schwierige Frage nur sehr theilweise gelöst. Es fehlte vor allen Dingen an einer klaren Einsicht über den richtigen Weg der Untersuchung, welche sich offenbar in zwei verschiedenen Richtungen zu bewegen hat. Denn es handelt sich darum, sowohl den Einfluss des physikalischen als auch des chemischen Zustandes des verwendeten Kupfers zu studiren.

Schon bei einer früheren Gelegenheit ist erwähnt, dass das unter gewöhnlichen Umständen ausgegossene Kupfer, obwohl dem Anschein nach äusserlich vollkommen gesund, doch durch seine ganze Masse porös oder von kleinen Blasen durchsetzt erscheint. Es ist nun unter allen Umständen anzunehmen, da das Kupfer natürlich in festem Zustand gewalzt wird, dass diese Poren, wenn auch für das Auge weniger sichtbar, doch jedenfalls vorhanden bleiben und durch das Walzen nur ihre Form ändern, d. h. flach, enger und länger werden. Derartig poröses Kupfer kann sich selbstredend nicht wie ein wahrhaft dichtes Metall gegen die zerfressende Flüssigkeit verhalten. Der einzige Weg zu einem vollständig dichten Guss ist das Schmelzen unter Holzkohle und das Ausgiesen in einer Atmosphäre von Leuchtgas. Es wäre daher von Interesse, Versuche mit Blech aus solchem Kupfer anzustellen. Ein analoger Fall liegt in der Kattundruckerei vor, wo viele Klagen über die Porosität der Kupferwalzen und viele Verbesserungsvorschläge von den Hüttenleuten gemacht worden sind. Ein gegenwärtig allgemein üblicher Kunstgriff besteht darin, dass man das Kupfer für diese Walzen in starke eiserne Formen ausgiesst und gleich nach dem Ausgiesen einen bedeutenden Druck (durch ein Hebelwerk) wirken lässt, unter dem es nachher erkaltet.

Ein Versuch, ob hartgewalztes Kupfer weniger angegriffen wird als weiches, ist mit dem „Rodney“ angestellt worden, indem man in den Beschlag desselben 23 hart gewalzte Blechtafeln auf der Steuerbordseite und eben so viele weiche auf der gegenüberstehenden Seite anbrachte. Allein nach 5 Jahren zeigte sich kein bemerklicher Unterschied.

Was den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Kupfers anbelangt, so setzt dessen Untersuchung eine in der Analyse höchst geübte Hand voraus, um so mehr, da es sich hier um quantitative Bestimmungen äusserst kleiner Mengen bei ungenügender Methode handelt. Ja es würde diese Untersuchung die Verbesserung der bestehenden und die Erfindung neuer Bestimmungsmethoden geradezu voraussetzen. Diese Untersuchung würde nicht allein Zeit, sondern auch Geldmittel in Anspruch nehmen.

Davy's Schutzmethode. Die Idee, das Kupfer vor der Zerfressung durch Seewasser durch Berührung mit positiveren, also oxydirbaren Metallen zu bewahren, gehört Sir H. Davy an. Durch in Portsmouth angestellte Versuche stellte sich heraus, dass keine Gewichtsabnahme des Kupfers mehr stattfindet, wenn die Oberfläche des schützenden Metalls wenigstens  $\frac{1}{150}$  der Oberfläche des Kupfers beträgt. Es zeigte sich

jedoch alsbald das Heilmittel fast so schlimm als die Krankheit, denn seit dem Schutz des Kupfers nach Davy's Methode begannen sich, wie früher auf dem Holz, wieder Massen von Seegewächsen, von Mollusken und anderen Seethieren am Boden des Schiffs anzulegen und seinen Gang zu verzögern, die auf dem unbeständigen Kupferbeschlag nicht gediehen.

**Einfluss der Oertlichkeit.** Nachdem man mit Sicherheit ermittelt und festgestellt, dass die Oertlichkeit einen Einfluss auf die Haltbarkeit des Schiffsbeschlags übt, schrieb man diesen Einfluss der verschiedenen Beschaffenheit des Seewassers zu, und kam unter Anderen Daniell bei der Untersuchung über die rasche Zerstörung der Kupferbeschläge in den afrikanischen Stationen zu dem Schluss, dass ein Gehalt von Schwefelwasserstoff in dem Seewasser eine Rolle spiele. Demselben Agens hat Miller neuerdings die rasche Zerstörung des „yellow-metal“ (vergl. weiter unten bei Kupferzinklegirungen) in den Docks von London zugeschrieben. Bei den Fabrikanten dieses Metallgemisches steht der Glaube an die zerfressende Eigenschaft dieses Dockwassers so fest, dass sie sich vor einiger Zeit ohne Ausnahme vereinigten, die Garantie für alle diejenigen Schiffe zurückzuziehen, welche in die Docks von London einlaufen und dort liegen. Sie stützten diesen Schritt wesentlich auf die Erklärungen Miller's, dass eben der Gehalt des Dockwassers an Schwefelwasserstoff den Beschlägen so gefährlich ist. Von anderer Seite wurde hingegen nachgewiesen, dass Schiffsbeschläge von „yellow-metal“ in denselben Docks in verschiedenen Fällen sehr ungleiche Dauer zeigten.

**Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Kupfers.** Wie dem auch sein mag bezüglich der verschiedenen Beschaffenheit des Seewassers, so viel steht als unzweifelhafte Thatsache fest, dass das Kupfer im Handel dem Angriff des Seewassers einen ausserordentlich ungleichen Widerstand bietet. Man hat über diesen Punkt in den Werften der britischen Kriegsmarine eine lange Reihe von Versuchen und Beobachtungen angestellt, von deren Resultaten folgende die wissenschaftlichsten sein dürften<sup>1)</sup>.

Am 5. October 1845 gab man dem „Vanguard“ an seiner Steuerbordseite einen Beschlag von 400 Tafeln Kupferblech (a), deren Metall ausschliesslich aus Kupfererzen von Cornwall von Grenfell et Comp. erzeugt war, während die andere Seite einen Beschlag von eben so viel Tafeln (b) aus Kupfer von einer Mischung aus britischen und fremden Erzen erhielt.

Am 29. Mai 1849, also nach 3 Jahren und 7 Monaten, wurden von jeder Seite 19 vorher markirte und tarirte Tafeln abgelöst und nachgewogen. Die Gewichte der Bleche (a) vor dem Versuche betrugen 7 Pfd. 8 Unzen bis zu 9 Pfd. 8 Unzen, die der Tafeln (b) 8 Pfd. 6 Unzen bis 9 Pfd. 15 Unzen. Es ergaben sich folgende Gewichtsabnahmen:

<sup>1)</sup> So weit auf keine anderweitige besondere Quelle zurückgewiesen ist, sind sie den amtlichen entnommen.

Durchschnittlicher Verlust einer Tafel	
in 3 Jahren 7 Monaten	in einem Jahr
a. 9,32	2,66 Unzen
b. 15,32	4,38 „

Die „Sappho“ erhielt 1847 einen ganzen Beschlag von sogenanntem „Chatham-fabricirten“ Kupfer (c) — wahrscheinlich aus verschiedenen Quellen stammend und nur in Chatham gegossen und gewalzt — mit Ausnahme von 50 Tafeln an jeder Seite, aus in Swansea bei Williams, Foster et Comp. dargestelltem Kupfer (g). Dieses Kupfer ist in den Actenstücken als hartes Metall zu Beschlägen bezeichnet und soll der Beschreibung nach bei einem gewissen Process der Verhüttung von dem weichen Kupfer ausgeschieden sein; man hat also wahrscheinlich das Metall der „bottoms“ vom „Best-selected“-Process vor sich. Von diesem harten Kupfer wurden 30 Tonnen unter Aufsicht von Mr. Owen in Swansea 1846 gar gemacht und zwar mit einem geringeren Bleizusatz als gewöhnlich. In einer Probe davon, ausgewalzt, wie sie zu den Versuchen angewendet wurden, fand Prideaux:

Zink . . .	0,200	}	0,491
Eisen . . .	0,076		
Nickel . . .	0,040		
Zinn . . .	0,019		
Blei . . .	0,007		
Silber . . .	0,001		
Antimon . .	0,024	}	0,154
Arsenik . .	0,124		
Mangan . .	Spur		
Silicium <sup>1)</sup> .	0,035		
Aluminium .	0,010		
Calcium . .	0,055		
Magnesium .	0,007	}	0,645
Alkalimetalle	0,047		

Nachdem die „Sappho“ mit Beschlag nur von diesem Metall 12 Monate im Hafen von Portsmouth gelegen, fand sich derselbe dermaassen beschädigt, theilweise in grossen Löchern weggefressen, dass nicht weniger als 80 neue Tafeln eingezogen werden mussten. Der bei dieser Gelegenheit bestimmte Gewichtsverlust der verschiedenen Tafeln betrug im Durchschnitt bei (c)  $16\frac{3}{4}$  Unzen, bei (g) nur  $\frac{3}{4}$  Unzen per Tafel.

Ein Versuch mit demselben harten Metall an dem Handelsschiff „Esk“ gab ebenfalls sehr günstige Resultate. Das Schiff der königl.

<sup>1)</sup> Prideaux's Vermuthung nach rührt die Kieselerde und die darauf folgenden Metalle der Erden und Alkalien nicht von dem Kupfer, sondern von den bei dem Versuch benutzten Glasgefässen her.

Kriegsmarine „Howe“ zu Sheerness hatte im Jahre 1847 ebenfalls einen Beschlag von zweierlei Kupfer erhalten, das eine war das Kupfer wie es gewöhnlich die Walzwerke in Portsmouth lieferten, das andere neues Kupfer in Barren aus einer Mischung von britischen und fremden Erzen von verschiedenen Lieferanten. Bei dem ersteren, wahrscheinlich im Jahr 1832 oder 1833 fabricirt, war der Gewichtsverlust nur 0,79 Unzen oder 11 Unzen in 14 Jahren, während es bei den letzteren im Jahr 1843 fabricirt unter gleichen Umständen 4,3 Unzen oder 15 Unzen in  $3\frac{1}{2}$  Jahren betrug.

**Kupfer aus ausländischen Erzen.** Das Beschlagen der Schiffe mit Kupfer in der Kriegsmarine ist zuerst 1761 versucht worden; im Jahre 1780 war es bei sämmtlichen Schiffen eingeführt. Man hat nun geltend gemacht, dass das in früherer Zeit zu Schiffsbeschlägen verwendete Kupfer bei weitem mehr Widerstandskraft gegen das Seewasser bewährt habe, als das in neuerer Zeit — von ungefähr 1832 an — erzeugte und verwendete Kupfer. Von dem Frieden von dem Jahr 1815 an bis zum Jahre 1832 wurde für die Kriegsmarine neues Kupfer gar nicht angeschafft und die erforderlichen Beschläge lediglich aus den Vorräthen von alten Beschlägen bestritten, die man umschmolz und wieder auswalzte. Andererseits weiss man aber, dass in den Jahren 1833, 1834 und 1835 die Verhüttung von ausländischen Erzen mit dem britischen aufkam. Das Zusammenfallen dieser Neuerung in der Kupferverhüttung mit der Verschlechterung der Schiffsbeschläge in der Zeit, scheint nicht bloss zufällig zu sein. In der folgenden Zusammenstellung von Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Schiffsbeschläge in der See, insbesondere über den während des Aufenthaltes darin erlittenen Gewichtsverlust derselben, erkennt man deutlich, dass mit dem oben bezeichneten Wendepunkt, nemlich etwa von 1832 an, im Allgemeinen eine entschieden grössere Abnutzung gegen die vorhergehenden Jahre eintritt. Denn während diese Abnutzung in den Jahren vor 1832 im Durchschnitt nur 0,87 Unzen per Tafel beträgt und in keinem Falle über  $1\frac{3}{4}$  Unzen hinausgeht, so steigt sie im Mittel der Jahre nach 1832 auf 4,59 Unzen und geht bis zu mehr als 11 Unzen.



Namen des Fahrzeugs	Station	Der Beschlag wurde angelegt	Durchschnittlicher Verlust per Tafel und Jahr. (Unzen)
Armada	Hamoaze	1816	0,83
Fountain	Plymouth Sound	1817	0,55
Chatham	dito	1817	0,33
Semiramis	In See und Hafen	1821	0,82
Nereus	Hamoaze	1821	0,85
Netly	In See und Hafen	1823	0,66
Armada	Hamoaze	1824	0,75
Chatham	Plymouth Sound	1825	0,57
Impregnable	In See und Hafen	1825	0,66
Netly	dito dito	1826	0,75
Beresford	Plymouth	1828	1,25
Stag	Hamoaze	1829	1,50
Cyclops	In See	1829	1,75
Lightvessel	Breakwater	1832	0,50
America	Hamoaze	1832	2,25
Forth	dito	1833	1,00
Grecian	In See	1835	6,13
Falmouth	In See und Hafen	1837	1,25
Cyclops	In See	1838	3,20
Nimrod	dito	1838	5,20
Forth	Hamoaze	1838—1839	11,00
Endymion	In See	1840	5,33
Calcutta	dito	1840	4,50
Vanguard	dito	1840	0,90
Indus	dito	1840	4,50
Clarence	Hamoaze	1840	2,66
Volage	In See	1841	7,33
Superb	Hamoaze	1842	1,33
Royal William	dito	1842	2,56
Pandora	dito	1843	11,33
Melampus	In See	1843	6,00
dito	dito	1844	6,00
Persian	Hamoaze	1844	4,17
Acorn	dito	1844	6,50
Daring	In See	1844	1,00

Diese Zahlen zeigen, dass der Uebergang vom guten zum schlechten Kupferbeschlag vom Jahr 1833 an, ein plötzlicher war; sie geben aber auch zu erkennen, dass weder alles neue Kupfer schlecht noch alles alte gut war. Dass nicht alles alte Kupfer gut, beweisen unter andern auch folgende von Owen aus den Papieren Sir Samuel Bentham's entnommenen Thatsachen:

Namen des Schiffs	Beschlag abgenommen	Dauer des Beschlags		Bemerkungen
		Jahr	Monat	
Repulse . . . . .	Decbr. 1808	2	6	angefressen
Dragon . . . . .	Febr. 1807	2	4	dünn geworden
Encounter . . . . .	Jan. 1808	2	8	dito
Melpomene . . . . .	Jan. „	2	5	angefressen
Dryad . . . . .	Jan. „	2	11	angefr. u. sehr dünn
Lark . . . . .	Septbr. „	3	0	angefr. und dünn

Von dem Beschlag des Kriegsschiffs „Intrepid“, abgenommen im December 1796, aus der bewährtesten Sorte Kupfer, 4 Jahre im Wasser, war nach den amtlichen Berichten ein Drittel stark angefressen und in den schlechtesten Umständen.

Nach Berichten von Sheerness vom Jahre 1797 betrug der Gewichtsverlust des Beschlags der „Ariadne“ nach  $4\frac{1}{2}$  Jahren einmal 3,22 ein andermal 13,65 Unzen per Jahr und Tafel.

Ferner berichtete man 1797 von Plymouth von einem Beschlag des „Chatham“, der 18 Jahre ausgehalten ohne im mindesten angegriffen zu sein, wie „das jetzt gebräuchliche Kupfer thut“. Aehnlich verhielt sich ein Beschlag des „Sheerness“ nach etwas mehr als 3 Jahren. Man hielt diese Kupfersorten damals für gefälscht. Auch bei Gelegenheit eines sehr gut befundenen Beschlags des „Dädalus“ 1791 klagt der Schiffszimmermann über viele schlechte Kupfersorten, die ihm, im Gegensatz zu jenem, durch die Hand gegangen.

Die damalige Verwaltung der Marine beschäftigte der Gedanke von der Abnahme der Qualität des Kupfers zu Schiffsbeschlägen, welche im Jahre 1786 begonnen zu haben scheint, so sehr, dass sie Doctor Higgins aufforderte, durch die Analyse zu prüfen, ob etwa fremde Bestandtheile hier einen schädlichen Einfluss übten. Higgins fand in dem Kupfer neben anderen Metallen (hauptsächlich Zinn und Antimon in geringer Quantität)  $2\frac{1}{2}$  Procent Blei. So verunreinigtes Kupfer verändert sich, wenn es mehrmals (besonders bei Steinkohle) ausgeglüht wird, zu seinem Nachtheil, so dass es für die Bestandtheile des Seewassers züglicher und leichter angefressen wird.

Auch die entgegengesetzte Wahrheit, dass nicht alles neue Kupfer schlecht ist, findet weitere Bestätigung. So wurde im October 1845 der „Superb“ an der Steuerbordseite mit 400 Tafeln ausschliesslich mit Cornwall-Erzen bei Grenfell et Comp. dargestelltem Kupfer (a), — und auf der entgegengesetzten Seite mit altem umgeschmolzenen Kupfer von Portsmouth (b) beschlagen. Am 24. Februar 1849 untersuchte man den Zustand der beiden Beschläge in den Werften der Kriegsmarine und fand sie in ausgezeichnetem Grade und viel besser erhalten, als sie sonst in so langer Zeit zu sein pflegen. In der That betrug die mittlere Gewichtsabnahme per Tafel und Jahr:

a. 2,34 Unzen

b. 2,12 „

Indessen zeigten doch einzelne Tafeln unter einander ungemein bedeutende Abweichungen, besonders bezüglich des Kupfers von Grenfell et Comp. So hatte eine Tafel, die ursprünglich 8 Pfund 10 Unzen wog, 17 Unzen verloren, während zwei andere Tafeln von 9 Pfund 3 Unzen bez. 9 Pfd., ihr volles Gewicht behielten. Bei dem alten Kupfer waren die extremsten Gewichtsverluste 3 Unzen und 10 Unzen, entsprechend einem ursprünglichen Gewicht der Tafeln von 9 Pfd. 3 Unzen und 8 Pfd. 3 Unzen. Man vermuthet, dass in jenen Fällen die starke Zerfressung mit einer schlechten Behandlung beim Walzen zusammenhängt. Die Analyse einer Probe eines ausgezeichneten schlechten Beschlags vom Kriegsschiff „Fantome“ durch C. Tookey ergab:

Blei . . . .	0,1187	} = 0,4807
Wismuth . .	0,1240	
Antimon . .	0,0143	
Arsen . . . .	0,1908	
Eisen . . . .	0,0042	
Nickel . . . .	0,0287	
Phosphor . .	keinen	

Dieser Beschlag wurde im März 1844 aufgelegt und im December desselben Jahres wieder abgenommen. Der Verlust per Tafel und Jahr betrug 5,62 Unzen. Die Anfressung war ungleich, das Kupfer fleckenweise gänzlich zerstört, während andere Flecke vollkommen gesund geblieben waren.

**Fremde Metalle im Kupfer.** Die Unregelmässigkeit, mit welcher die Oberfläche des Blechs angegriffen wird, lässt auf ungleiche Vertheilung der fremden Metalle in dem Kupfer schliessen. Wahrscheinlich spielt auch das beim Garmachen vor dem Ausgiessen in die Formen gesetzte Blei eine Rolle in der Frage. Ein grosser Theil dieses Bleies bleibt sicher dem Kupfer beigemischt. Da sich aber das Blei nicht gut mit dem Kupfer legirt, so ist eine ungleiche Vertheilung desselben von vornherein wahrscheinlich. Auch hat man sich, seit in England mit den

einheimischen fremde Erze verarbeitet werden, genöthigt gesehen, den Bleizusatz entsprechend zu vermehren. Man erinnert sich ferner, dass alles verarbeitete Kupfer Kupferoxydul in wechselnden Mengen enthält, welches man eher unregelmässig vertheilt, als gleichmässig aufgelöst anzunehmen hat. Auch darin mag eine Quelle der geringen und ungleichen Haltbarkeit des Kupfers liegen.

**Bronzen als Schiffsbeschlag.** Mancherlei Beobachtungen schienen darauf hinzudeuten, dass ein Zinngehalt den Widerstand gegen Seewasser vermehre; so ist das (zinnhaltige) Kupfer von Agordo für den Schiffsbeschlag sehr beliebt. Man suchte daher Hilfe in den zinnhaltigen Kupferlegirungen, nachdem die Davy'sche Methode des Schutzes gegen Corrosion sich nicht als praktisch erwiesen. Im Jahre 1830 schon wurde ein Patent auf Legirungen von Kupfer mit 4 bis  $6\frac{1}{2}$  Proc. Zinn zu Schiffsbeschlägen genommen und in Swansea ausgebeutet. Man will durch Anwendung von bronzeartigen Blechen zum Schiffsbeschlag gefunden haben, dass sie im Gegensatz zu Davy's Methode nach beiden Seiten wirken, zuweilen 7 und 8, selbst 9 Jahre dauern, ohne den Uebelstand der hemmenden Anhäufung von Seegewächsen. Doch zeigten sich auch hier sehr bald Unregelmässigkeiten und Unzuverlässigkeiten. Bobierre<sup>1)</sup>, der diesem Gegenstand seine Aufmerksamkeit zugewendet, fand den Bronzebeschlag der „Sarah“ nach 14 Monaten völlig, und zwar ziemlich gleichmässig auf beiden Seiten, siebartig durchfressen; manche Blechtafeln waren unversehrt geblieben. Das Metall, mit einer grünlichweissen Haut (mit 22,2 Proc.) Zinnoxid überzogen, zeigte entschieden Mangel an Gleichartigkeit, Blasen, Zinnflecken u. dergl., und näherte sich seine Farbe mehr der des Kupfers als der der Bronze, während die Farbe von anderen bewährten Bronzebeschlägen mehr der des Kanonenmetalls entsprach. Eine Zusammenstellung der Zusammensetzung verschiedener Beschläge und ihres Verhaltens zum Seewasser ergab:

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. Mai 1852. Nr 18.

Namen des Schiffs	Zustand des Beschlags	Seite des Schiffs	Procente			
			Kpfr.	Zinn	Blei	
Sahra	in feinen Löchern durchfressen	Backbord	97,1	2,4	0,5	Mit Spuren von Arsenik.
"	grosse Lücken ausgefr.	Steuerb.	96,8	2,4	0,8	
"	Platte in gutem Zustand	"	95,9	2,9	1,2	
"	" " " "	"	96,0	3,1	0,9	
"	Platte in sehr gutem Zustand	"	95,2	3,5	1,3	
(Muster von Herrn Brosse)	Platte nicht sehr lange im Gebrauch	—	95,9	3,4	0,7	
Paketboot Ferdin.	10 Jahre in See; Zeit der Reparatur	—	95,3	4,1	0,6	
" "	gleicher Zustand	—	84,7	4,4	0,9	
Aline	nach einer langen Fahrt	—	93,5	5,5	1,0	

Wie man sieht, ist neben der gleichförmigen Beschaffenheit der Bronze ihre Mischung von Einfluss, und soll bei einer guten Schiffsbronze der Zinngehalt nicht unter 4 Proc. sein.

In Oesterreich hat nach de Paradis <sup>1)</sup> das sogenannte Aichmetall (eine von Joh. Aich erfundene Legirung aus 60 Proc. Kupfer, 38,2 Zink und 1,8 Eisen) viel Eingang als Material zu Schiffsbeschlag gefunden, allein es liegen keine Nachrichten über seine Dauer vor.

Wie an einer früheren Stelle gezeigt wurde, so haben ausser dem Zinn noch andere Substanzen von sehr ungleichem chemischen Verhalten in dem Kupfer einen grossen Einfluss auf seine Beschaffenheit, und es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob sie etwa einen ähnlichen Einfluss bei der Corrosion nehmen. In diesem Sinn ist eine Anzahl Sorten Kupfer von verschiedenen Ursprungs, welche anfänglich von dem Verfasser <sup>2)</sup> für andere Zwecke vorbereitet waren, von Sir Henry James in Bezug auf ihr Verhalten zum Seewasser untersucht worden. Nr. 1, 2 und 3 sind von dem Verfasser dargestellt; Nr. 2, in dem man metallischen Arsenik in geschmolzenes Kupfer eintrug. In dem Producte wurde nur die Gegenwart des Arsens, nicht aber seine Menge constatirt. Nr. 3 war von glatter Oberfläche mit einem grünen Ueberzuge von angenehmer Farbe. Die Versuche mit Seewasser ergaben nachstehende Resultate:

<sup>1)</sup> Verhandlungen und Mittheilungen des niederösterreich. Gew.-Vereins. 1860. S. 254.

<sup>2)</sup> Chemic. Gaz. 1850, Bd. VIII, S. 1.

Art des zum Versuch verwendeten Metalls.	Gewicht des Metalls		Gewichtsverl. in 9 Monaten.	Flächeninhalt d. Metallprobe	Gewichtsverl. a. 1 □ Zoll engl.
	ur-sprüngl.	nach 9 Monaten			
	Gran englisch.			□" engl.	Grn. engl.
1. Galvanisch gefälltes Kupfer, ungeschmolzen ausgewalzt . . . . .	348	344,5	3,5	2,5	1,4
2. Arsenhaltiges Kupfer . . . . .	323	320	3	2,5	1,2
3. Phosphor- und eisenhaltiges Kupfer; Analyse s. S. 276 . . . . .	222	222	0	2,5	0
4. Beschlag des „Frolic“ zerfressen in wenigen Monaten, umgeschmolzen und dann ausgewalzt . . . . .	97	80	17	15	1,12
5. Probe v. Kupfer aus den Kgl. Werften . . . . .	157	152	5	3	1,66
6. ditto, zweite . . . . .	262	253	9	3	3,0
7. ditto, dritte . . . . .	251,5	245	6,5	2,625	2,48
8. ditto, vierte . . . . .	597	590	7	3	2,33
9. Muntz-Metall . . . . .	213	210,5	2,5	2,625	0,95

Ein Gehalt an Phosphor erscheint danach als ein wahres Schutzmittel des Kupfers gegen Seewasser, so dass die Admiralität Anlass nahm, Geldmittel zur Verfolgung dieser Erfahrung zur Disposition zu stellen. Phosphorhaltiges Kupfer wurde unter der Aufsicht des Verfassers von J. B. Marrian in Birmingham aus *Best-selected*-Kupfer durch Eintragen von Phosphor in kleinen Stücken in das geschmolzene Kupfer dargestellt, wobei man (um das Eisen auszuschliessen) mit einem Kupferstabs umrührte. Man erhielt so ein an Phosphor (9 Proc.) reiches Phosphorkupfer als Zwischenproduct, welches man wiederum in einem zu den Versuchen geeigneten Verhältniss mit „*Best-selected*“-Kupfer zusammenschmolz und in Barren zum Auswalzen goss. Solches Phosphorkupfer ist nicht gut bei dem üblichen Hitzegrade walzbar, besser bei mässigerer Hitze oder in der Kälte. Das daraus in dem Clifford'schen Walzwerk erzeugte Blech, bei der Analyse den beabsichtigten Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Procent Phosphor ergebend, wurde in drei verschiedenen Docks dem Seewasser ausgesetzt. Wie man später erfuhr — denn die betreffenden Beamten verhinderten die regelmässige Durchführung und Fortsetzung dieser Versuche — so zeigten die Bleche von Phosphorkupfer doppelt so viel Widerstand als die gewöhnlichen, indem eines derselben  $12\frac{1}{4}$  Unzen an Gewicht verlor, während dieser Verlust bei einem Blech von „*Chatham*“-Kupfer unter ganz gleichen Umständen  $29\frac{3}{4}$  Unzen betrug.

Im Jahre 1857 nahmen A. und H. Parkes ein Patent auf die Verbesserung von Kupfer und Kupferlegirungen zu Schiffsbeschlägen durch Phosphor, welches Patent wahrscheinlich durch die eben erwähnten Ver-

suche veranlasst wurde. Versuche in grossem Maassstabe mit einer gelben Kupferlegirung, die man mit Phosphor versetzte, gaben übrigens ein negatives Resultat. Vor etwa 15 Jahren untersuchte man zwei Sorten von Nägeln, wie sie zur Befestigung von Schiffsbeschlägen aus Muntzmetall dienen. Nr. 1 waren als gut bezeichnet und nachdem sie eine Reise nach Indien und zurück mitgemacht, guterhalten. Nr. 2, obwohl anscheinend gesund, wurden jedoch beim Gebrauch auf einer Reise nach Indien in wenig Monaten sehr angefressen, so dass die Köpfe abbrachen. Man fand bei der Analyse:

	1.	2.
Kupfer . . .	62,62	52,73
Zink . . .	24,64	41,18
Blei . . .	8,69	4,72
Zinn . . .	2,64	—
	98,59	98,63

Das gewalzte Blech aus dem am Oberen See in Nordamerika vorkommenden gediegenen Kupfer enthält  $\frac{2}{1000}$  Silber. Es widerstand nach Beobachtungen von Hayes<sup>1)</sup> der Zerfressung von Seewasser schlecht, denn die Gewichtsabnahme der Beschläge dreier Schiffe auf gleiche Reisedauer von 27 Monaten berechnet, ergibt sich

bei der „Chicora“	dem „Carthago“	und dem „Hamilton“
zu 64,4	38,0	70,4 Proc.

des anfänglichen Gewichts; der Beschlag der beiden ersteren Schiffe war hart, der des Hamilton ausgeglüht. Hayes' Erklärung, wonach das Metall als ein Gemenge von reinem Kupfer mit einer Kupfersilberlegirung sich verhalten habe, bedarf näheren Nachweises, besonders da andere Legirung sich sehr gut halten.

Nach den Erfahrungen der holländischen Marine hält der Kupferbeschlag bei den in See befindlichen Schiffen im Durchschnitt 4 bis 5 Jahre; bei Schiffen im Hafen, die nicht mehr zur See gehen, 10 bis 12 Jahre. Man hat ferner dort beobachtet, dass das reinste rothe Kupfer am raschesten zerfressen wird, und gleichsam wie abgescheuert aussieht, während weniger reines oder legirtes Kupfer sich mit einer bleibenden grünen Kruste überzieht, welche das Ansetzen von Seegewächsen und dergleichen befördert. Damit stehen die Erfahrungen der britischen Marine vollkommen im Einklang, denn man hat dort stets beobachtet, dass jener grüne Ueberzug um so fester anhängt und um so schwerer wegzuschaffen ist, je besser das Kupfer in der See steht.

<sup>1)</sup> Sillim. Americ. Journ. [2.] Bd. XI, S. 324.

# Z i n k.

## Geschichte.

Das Zink hat in der Metallurgie zuerst dadurch Bedeutung gewonnen, dass man die Eigenschaft eines seiner Erze, des Galmei, das Kupfer in ein gelbes Metallgemisch zu verwandeln, sehr früh kennen lernte und ausbeutete. Schon im 4. Jahrhundert vor Christo schreibt Aristoteles<sup>1)</sup>, das „Μοσσύναικον χαλκόν“ verdanke seine Farbe und Glanz nicht dem κασσίτερον, ἀλλὰ γῆς τιος αὐτοῦ γιγνομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ“. Diese Vorstellung, dass eine Art Erde mit dem rothen Kupfer zusammengeschmolzen, dieses in ein gelbes Metall verwandle, zieht sich durch das ganze Alterthum hindurch, und zwar in dem Sinne, dass es sich hierbei um eine blossе Färberei, nicht Legirung des Kupfers handle. Das gelbe Metall heisst bald *Mössinöisches*<sup>2)</sup> Metall, bald *Oreichalkum* (bei Strabo), bald *Aurichalcum*<sup>3)</sup> (Plinius d. Aelt.); die zu seiner Herstellung gebrauchte Erde ist bei Strabo unbenannt („μετα γῆς τιος“), sie heisst bei Plinius und bei den meisten Späteren *Cadmia* oder *Cadmea terra*<sup>4)</sup> und wird theils als natürlich vorkommendes Mineral, theils als Kunstproduct unterschieden. Plinius fasst beides unter der Bezeichnung *Cadmia* zusammen, obwohl er den Ursprung des einen wie des anderen unterscheidet.

Das alchemistische Zeitalter behielt die ihm überlieferte Anschauung über die Natur des Messings in allen wesentlichen Stücken bei, so Avicenna (11. Jahrh.) und Geber (12. Jahrh.); nur in Bezug auf den gelbfärbenden Zusatz zum Kupfer ist zu bemerken, dass derselbe und zwar zuerst im 5. Jahrhundert bei Zosimus unter der Benennung „*tutia*“ vorkommt; auch Albertus magnus wusste bereits, dass zweierlei Zusätze,

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber und über das Folgende Kopp, Geschichte der Chemie Bd. IV, S. 113 ff., wo übrigens die weiter unten citirte Stelle des Strabo nicht erwähnt ist.

<sup>2)</sup> Von Mössinöisch wollen Einige das heutige Wort „Messing“ ableiten. — <sup>3)</sup> Je nachdem man diese Bezeichnung von ὄρος (Berg) oder aurum (Gold) und χαλκός ableitet. Erstes dürfte richtiger sein. — <sup>4)</sup> Angeblich von Cadmus, dem Tubalkain der Griechen, so genannt (?).



eine natürliche „*calaminaris*“<sup>1)</sup> (Galmei), und ein künstlicher, eine Art Ofenbruch „*tuthia*“ zu Messing gebraucht werden kann; ebenso setzt Agricola der „*Cadmia fossilis*“, eine „*Cadmia fornacum*“ einen Ofenbruch entgegen, dessen Anwendung im Grossen zuerst Erasmus Eber im 16. Jahrhundert einführte. — Andeutungen der classischen Schriftsteller haben oft den Gedanken nahe gelegt, als ob das Zink schon in der vorchristlichen Zeit bekannt gewesen sei. So heisst es bei Dioskorides, *Cadmia* mit Kohle erhitzt werde glänzend, aber er lässt unbestimmt, ob er von Metall meint oder wie sonst. Mehr scheint, wenigstens auf den ersten Blick, eine Stelle im 13. Buch der Geographie des Strabo zu besagen, worin derselbe von Kleinasien handelt und bemerkt: bei Andeira finde sich ein Mineral, welches durch Brennen zu Eisen wird (ὅς καί οὖτος σίδηρος γίνεταί), aus dem aber, wenn es mit einer Erde im Ofen behandelt werde (μετὰ γῆς τινοῦ καμινευθεῖς) *Pseudargyros* (ein silberähnliches Metall) abtropfe (ἀποστᾶζει ψευδάργυρον); wenn dieses Kupfer aufnehme, so entstehe sogenanntes *Krama* (wörtlich „Mischung“), welches Andere auch *Oreichalkos* nennen (ἢ ποσλαβοῦα χαλκὸν τὸ καλούμενον γίνεταί κρᾶμα, ὃ τινες ὀρείχαλκον καλοῦσι); auch am Fluss Tmolus finde sich *Pseudargyros*. Aus dem Moment, dass dieses *Pseudargyros* von weisser Farbe war und bei seiner Abscheidung herabtröpfelt, fand man sich veranlasst an die Destillation eines Metalls und zwar des Zinkes zu denken, und fand sich in dieser Annahme, als sei unter *Pseudargyros* Zink zu verstehen, um so mehr durch das zweite Moment bestärkt, wonach dieses *Pseudargyros* das Kupfer in *Oreichalcum*, d. i. eine Art Messing, verwandle. Dagegen lassen sich jedoch sehr gegründete Bedenken erheben. Zunächst spricht Strabo lediglich von dem tropfenförmigen Auftreten des *Pseudargyros*, er giebt aber nicht die geringste Andeutung davon, dass diese Tropfen durch Verdichtung eines dampfförmigen Körpers erfolgt seien, was doch nothwendig zum Begriff der Destillation, wie die Flüchtigkeit zu dem des Zinks gehört. Auch für den hiernach unerwiesenen Fall, dass Strabo wirklich Zink gemeint, bleibt unentschieden, ob es in dem Stein oder in der Erde enthalten und warum beide zu seiner Abscheidung nothwendig, wenn man auch ohne Schwierigkeit begreift, dass ein Mineral zugleich Eisen und Zink geben kann. Was den zweiten Punkt anlangt, so weiss man allerdings aus den Angaben anderer Schriftsteller des Alterthums mit Gewissheit, dass *Oreichalcum* ein aus Kupfer bereitetes Metall von der Farbe des Goldes war. So wirft u. a. Cicero die Frage auf, ob ein ehrlicher Mann, dem Jemand ein Stück Gold irrtümlich als ein Stück *Oreichalcum* zum Verkauf anbie-

<sup>1)</sup> Bei den arabischen Schriftstellern soll die Bezeichnung „*climia*“ als Synonym mit *καδμεία*, *cadmia* und *tutia* vorkommen und daraus nach und nach *calimia*, *caliminaris* und *calaminaris* geworden sein. Auch Bischof Watson giebt an, dass das Metall des weiter unten S. 484 erwähnten Schiffs „*Calae*“ genannt worden (ein schon bei Libavius vorkommender Ausdruck) und bringt diese Bezeichnung mit „*calaminaris*“ in Zusammenhang.

tet, verpflichtet sei, den Verkäufer über seinen Irrthum aufzuklären; die unterstellte Verwechslung setzt aber die Aehnlichkeit beider in Farbe und Ansehen nothwendig voraus. Es ist daher ausser Zweifel, dass Strabo in obiger Stelle von einem messingartigen Metall spricht, aber die Annahme, dass er sage, dieses entstehe aus der Einwirkung des *Oreichalcum* auf Kupfer, ist im Widerspruch mit dem Wortlaut. Denn grammatisch kann der im Femininum gegebene Ausdruck „ἡ πρὸς λαβοῦσα χαλκὸν“ nicht auf das unmittelbar vorhergegangene Masculinum „ψευδάργυρον“ sondern nur auf das nächstvorhergegangene Femininum „γῆς τινοῦ“ bezogen werden, wenn man nicht gegen die Regel annehmen will, Strabo habe das Wort *ψευδάργυρος* feminine gebraucht. Die Anschauung Strabo's ist also wohl von der seiner Zeitgenossen nicht verschieden, wonach das Kupfer durch Behandlung mit einer Erde in Messing umgewandelt wird.

Auch durch das Zeitalter der Alchemisten dauerte diese Vorstellung selbst dann noch geraume Zeit fort, nachdem man wirklich mit dem Zink (im 15. Jahrhundert), als einem eigenthümlichen Metall bekannt geworden war, indem man erst sehr spät darauf kam, es mit dem Messing in Zusammenhang zu bringen. Aber auch die Kenntniss des Zinks tritt nur sehr allmählig und anfangs sehr unbestimmt auf. Albertus magnus erwähnt ein Fossil, welches im Feuer ein flüchtiges Metall von sich gebe, nennt aber dieses Fossil nicht „*Lapis calaminaris*“, mit welchem Ausdruck er sonst den Galmei bezeichnet, sondern „*marcasita*“. Das Wort Zink kommt zuerst im *Currus triumphalis* des Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor, wo er es jedoch unter die Mineralien im Gegensatz zu den Metallen rechnet, die aus den drei Principien (Salz, Schwefel, Merkur) entstehen. Ganz bestimmt beschreibt erst Paracelsus zu Anfang des 16. Jahrhunderts das Zink als eigenthümliches Metall und zwar als ein von den übrigen verschiedenes sprödes Metall, eine Auffassung, die jedoch durch das ganze 17. Jahrhundert sehr schwankend blieb und keineswegs Gemeingut wurde. So scheint Agricola unter Zink nur das Zinkerz zu verstehen; Gesner erklärt das „*Cincum*“ der Bergleute für „*Stibium*“. Löhneiss und Lemery verwechseln es mit Wismuth, Libavius beschreibt es als ein Erz und hält das von ihm beschriebene von Indien kommende Zink für eine Art Zinn, während Glauber schon 1657, wie Homberg 1695 den Galmei für das Erz des Zinks anerkennt. Mit dem Beginn des 18. Jahrhunderts gewinnen auch die Anschauungen über die Natur des Messings erst Bestimmtheit und fangen an sich zu läutern, indem 1700 Kunkel dasselbe als Verbindung des Kupfers mit dem „*Merkur*“ des Galmei *definirt*, und Stahl (der es noch 1702 als Verbindung von Kupfer mit einer Erde ansah) 1718 erkannte, dass der Galmei erst reducirt werden müsse, ehe er in das Kupfer eingehen könne. van Swab 1742 und Marggraf 1746 wiesen endlich nach, dass Messing direct mittelst Zink statt Galmei dargestellt werden könne. Dies hinderte jedoch nicht, dass Lasson und Wenzel in den 70er Jahren das Zink wieder für eine Phosphorverbindung hielten

Aus verschiedenen Umständen bleibt es immerhin wahrscheinlich, dass das Zink früher entdeckt wurde, als die gewöhnliche Annahme zugesteht; denn es wurde, wie es scheint, schon 100 Jahre früher, ehe man es in Europa als Handelsartikel erzeugte, von den Portugiesen aus dem Orient gebracht; höchstens wurde zu Goslar am Harz, nach dem Zeugniß von Löhneiss, schon vor 1617 Zink im Grossen gewonnen. In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts kaperten die Holländer ein portugiesisches Schiff mit einer Ladung Zink, welches unter dem Namen *Spiauter*, *Speauter* oder *Spialter* verkauft wurde, ein Name, der noch in älteren deutschen Apotheken zuweilen und in England allgemein in der Werksprache (*Spelter*) vorkommt<sup>1)</sup>. Nach Watson<sup>2)</sup> soll das Metall, womit jenes Schiff geladen war „*Calaem*“ genannt worden sein. Im vorigen Jahrhundert wurden grosse Quantitäten von Zink unter dem Namen „*tutenag*“<sup>3)</sup> angeblich von Ostindien eingeführt. Unter den Ursprungsländern des Zinks wird unter anderen China genannt, und zwar mit der grössten Wahrscheinlichkeit, insofern die Chinesen in dem Besitz guter metallurgischer Kenntnisse waren. Bergmann erwähnt eine Nachricht, wonach in dem letzten Jahrhundert ein Engländer sich nach China begeben, um die Kunst der Zinkgewinnung daselbst zu erlernen, das Geheimniß glücklich nach Hause brachte, und dass auf Grund desselben Hütten bei Bristol errichtet worden seien, worin man Zink per descensum destillirt habe. Es ist daher vollkommen innerhalb der Möglichkeit, dass diese Kunst bei den Chinesen schon bis zu den Römerzeiten hinaufreichte und das Product damals seinen Weg nach Europa fand. Im Jahre 1721 machte Henckel bekannt, dass Zink aus dem Galmei mittelst Phlogiston dargestellt werden könne, ohne jedoch auf die Methode des Näheren einzugehen. Im Jahre 1742 stellte van Swab Zink aus den Erzen zu Westerwick in Dalekarlien dar, in der Absicht, grössere Hüttenanlagen zur Ausbeutung dieses Processes zu errichten, deren Ausführung jedoch unterblieb. Unabhängig davon und in gänzlicher Unkenntniss dessen, was in Schweden vorgegangen, entdeckte Markgraf im Jahre 1746 eine Methode der Zinkgewinnung, und machte sie öffentlich bekannt. In England soll zuerst Dr. Isaak Lawson<sup>4)</sup> eine praktische Methode der Zinkgewinnung aus Galmei erfunden und im Grossen zur Anwendung gebracht haben. Wie Watson vermuthet, ist dieser Dr. Lawson derselbe Engländer, der sich, wie oben erwähnt, nach China begab, um die Kunst der Zinkgewinnung zu erlernen. Doch ist dies eine blosser Vermuthung. Nach demselben Watson sollen die Zinkwerke von Bristol ums Jahr 1743 von einem gewissen Champion errichtet worden sein, welcher ein Patent auf die Zinkgewinnung besessen habe. Es ist zwar im Jahre 1730 einem John Champion ein Patent auf Verbesserung in der Metallgewinnung verliehen worden, jedoch

1) Beckmann's Gesch. d. Erfdg. — 2) Chem. Essays T. IV, p. 2. — 3) Sonst *tutenago*. Ob mit dem Wort *tutia* zusammenhängend? — 4) Price, Mineralg. Cornubiensis p. 46.

ohne Bezug zum Zink. Aber im Jahre 1758 wurde ein Patent auf denselben Namen verliehen zur Gewinnung von Zink und Messing aus Blende, welche damals unter dem Namen „black jack“, „mock jack“ oder auch „brazill“ bekannt war. Die Blende sollte danach aufbereitet, gewaschen und geröstet werden, das Product alsdann wie Galmei Verwendung finden. Etwa ums Jahr 1766 besuchte Watson Champion's Kupferwerke bei Bristol und beaugenscheinigte den Process der Zinkgewinnung, obwohl dieser sonst streng geheim gehalten wurde. Viele Jahre später veröffentlichte derselbe eine ausführliche Beschreibung des Processes ganz in derselben Weise, wie er wohl noch jetzt im Gebrauch ist.

Im Jahre 1805 entdeckten Hobson und Sylvester zu Sheffield die Walzbarkeit des Zinks in der Wärme.

Welche Zweifel auch bezüglich des Alterthums der Kenntniss des Zinks und seiner Verhüttung bestehen, so steht doch vollkommen fest, wie oben nachgewiesen, dass Legirungen von Kupfer mit Zink schon vor der christlichen Zeitrechnung bekannt und gebräuchlich waren, wie aus der chemischen Untersuchung von Gegenständen entschieden von unzweifelhaftem geschichtlichen Datum hervorgeht. Einige Beispiele mögen hier Raum finden. In einer Münze des griechischen Kaisers Trajan, geprägt in Karien 110 vor Christo mit dem Namen Theodorus, aus der Sammlung des Herzogs von Northumberland, fand Tookey:

Kupfer . . . . .	77,590
Zink . . . . .	20,700
Zinn . . . . .	0,386
Eisen . . . . .	0,273
	<hr/> 98,749

Ferner fand man folgende Zusammensetzung des Metalls verschiedener antiker Münzen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer . . . . .	81,97	74,24	82,26	81,07	83,04
Zink . . . . .	18,68	14,42	17,31	17,81	15,84
Zinn . . . . .	—	5,28	—	1,05	—
Blei . . . . .	0,14	6,57	—	—	—
Eisen . . . . .	0,12	0,40	0,85	—	0,50
Silber . . . . .	—	—	—	—	—
Arsen . . . . .	—	—	—	—	—
Antimon . . . . .	—	—	—	—	—
	100,91	100,91	99,92	99,93	99,83
Analytiker:	T. Philipps.		J. A. Phillips		

	6.	7.	8.	9.	10.
Kupfer . . . . .	85,67	79,14	86,92	88,58	72,20
Zink . . . . .	10,85	6,27	10,97	7,56	27,70
Zinn . . . . .	1,14	4,97	0,72	1,80	—
Blei . . . . .	1,73	9,18	1,10	2,28	—
Eisen . . . . .	0,74	0,23	0,18	0,29	—
Silber . . . . .	—	—	0,30	0,21	—
Arsen . . . . .	—	—	Spur	—	—
Antimon . . . . .	—	—	Spur	—	—
	100,13	99,79	100,19	100,72	99,90
Analytiker:	J. A. Phillips		Genth		Göbel*)

- I. Von Vespasian vom Jahr 71 vor Christo;
- II. grosse Münze von Caracalla, 199 vor Christo;
- III. Münze der Familie Cassia, um 20 vor Christo;
- IV. Münze von Nero, 60 vor Christo, hellgelb;
- V. Münze von Titus, 79 vor Christo;
- VI. Münze von Hadrian, 120 vor Christo, von schön gelber Farbe und schöner Patine;
- VII. Münze der jüngeren Faustina, 165 vor Christo, weissgelb und sehr spröde;
- VIII. Münze von Hadrian, äusserlich bronzefarbig, auf dem Bruch messinggelb und feinkörnig, geprägt, nicht gegossen;
- IX. Münze von Trajan, bronze- ins messinggelbe, auf dem Bruch ins Graue gehend und sehr feinkörnig;
- X. römische Münze mit dem Kopf des Tiberius Claudius, auf dem Revers mit dem der Antonia Augusta, aus dem Museum von Dorpat.

Im britischen Museum zu London befinden sich eine Menge Münzen von Augustus, Drusus, Agrippina, Caligula und Nero, mit den charakteristischen Kennzeichen und Eigenschaften des Messings, bei den ältesten sogar am ausgezeichnetsten. Eine Probe von Blech (erhalten durch Zusammenschmelzen von Münzen der Agrippina und des Claudius, und Auswalzen), welche dort unter der Bezeichnung *Orichalcum* aufbewahrt ist, hat die Farbe und den Bruch genau wie Messing und giebt vor dem Löthrohr sofort die Reactionen des Zinks. Nach Göbel sollen messingartige Legirungen des Kupfers immer römischen, und die bronzeartigen immer griechischen Ursprungs sein, was sowohl für Mutterland als Colonie gilt.

Wie man weiss, ist bis zur modernen Zeit herauf alles Messing di-

\*) Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit. Erlangen 1842, S. 29.

rect aus dem Zinkerz, d. h. durch Erhitzen des in geröstetem und mit Kohle erhitztem Galmei eingebettetem Kupfers im Schmelztiegel erhalten. Die Angaben von Plinius über die Metallurgie des Kupfers ist sicher unvollständig, wie ähnliche Beschreibungen auch heutzutage aus der Hand von Personen zu kommen pflegen, welche nicht Sachverständige sind. Es kann daher nicht befremden, dass der unbestimmte Begriff, welchen Plinius mit dem Worte „*Cadmia*“ verbindet, viele Verwirrung erregt hat. Er braucht dieses Wort zugleich für eine Art Kupfererz und zugleich für gewisse Stoffe, die sich bei der Verhüttung des Kupfers verflüchtigen, von welchen wieder zwei Arten unterschieden werden.

Die eine wird als eine weisse und sehr leichte Substanz (*Pompholix*), die andere als ein Ofenbruch in Form von festen Krusten, mit glänzenden Punkten und zuweilen mit Kohle untermischt (*Spodos*). Diese Beschreibungen stimmen sehr gut mit Thatsachen, welche bei der Verhüttung zinkhaltiger Erze vorliegen. Die darin sich entwickelnden Dämpfe von Zink würden sich vollständig oxydiren und zwar theilweise an der Gicht zu Ofenbruch und theilweise in der Luft, wo sie dann an dem Dach der Hütte jene weisse und lockere Masse bilden, von welcher Plinius spricht. In Schweden, wie an einer früheren Stelle dieses Buchs erwähnt, werden noch bis auf den heutigen Tag zinkhaltige Kupfererze unter den gleichen Erscheinungen verhüttet.

Die „*Cadmia*“ aus den Oefen der Hütten diene als Augenheilmittel, wie die Zinkpräparate insbesondere das Hüttennicht „*Nihilum album*“ noch auf den heutigen Tag. Die Angaben von Plinius über die Bildung der künstlichen *Cadmia* in den Oefen und ihren medizinischen Gebrauch findet Bestätigung durch Dioskorides und andere Autoren.

Was auch Plinius immer für ein Kupfererz unter dem Ausdruck *Cadmia* verstanden haben mag, um es von einem anderen Kupfererz der *Chalcitis* zu unterscheiden, so ist es jedenfalls sehr wahrscheinlich, dass die *Cadmia* aus den Oefen in jeder Beziehung den zinkhaltigen Incrustationen sehr ähnlich war, welche heutzutage als Ofengalmei bekannt sind, und wenn man ihre Identität in Abrede stellt, so dürfte es überhaupt sehr schwer sein, zu bestimmen, was die Ofencadmia der Alten gewesen sein möchte. So viel ist jedenfalls gewiss, dass bei der Verhüttung zinkfreier Erze eine der Beschreibung von Plinius entsprechende Substanz nicht gebildet wird. Die Identität jener *Cadmia* mit Ofengalmei angenommen, so sind unter der Bezeichnung „*Cadmia*“ bei Plinius zwei ganz verschiedene Dinge zu verstehen, nämlich Ofengalmei und eine besondere Art von Kupfererz.

Kupfererze aber liefern nach seinen Angaben *Cadmia*, denn er sagt<sup>1)</sup>: „*metalla aeris multis modis instruunt medicinam — maxime tamen prouident cadmia. Fit sine dubio haec in argenti fornacibus*“. Aus dieser Stelle, insofern er von Silberöfen spricht, scheint „*Cadmia*“ als Ofengalmei

<sup>1)</sup> Naturgesch. Bd. XXIV, S. 22.

gedeutet werden zu müssen, welcher dann von zinkhaltigen Kupfererzen herrührt. Diese Kupfererze waren entweder ockerig oder kiesig. Waren sie ockerig, so bestanden sie vermuthlich aus kohlen saurem Kupfer und kohlen saurem Zink, und müssen, nach Art der Römer in kleinen Schachtöfen bei Holzkohle verhüttet, unmittelbar Messing gegeben haben anstatt Kupfer; nur bei dem in der Nähe der Form unvermeidlich hohen Hitzgrad konnte sich ein Theil des Zinks verflüchtigen und in den kälteren Ofentheilen als Galmei absetzen. Waren die Erze kiesig, so enthielten sie neben dem Schwefel und Kupferkies etc. das Zink als Blende, und es musste eine Röstung <sup>1)</sup> der Verhüttung vorausgegangen sein, aber in diesem Fall folgten wahrscheinlich Schwierigkeiten von der Art, wie sie bei dem erwähnten Process beschrieben wurden, und ist schwerlich unmittelbar Messing erhalten worden, doch kann sich Ofengalmei immerhin gebildet haben. In beiden Fällen erhielt man also Kupfer und Ofengalmei und konnte leicht durch Erhitzen beider mit Brennstoff Messing gewonnen werden.

Man hat viel Gewicht auch auf folgende Stelle des Plinius <sup>2)</sup> gelegt: „Hoc (aes) a Liviano cadmiam maxime sorbet et aurichalci bonitatem imitatur“ (Naturgesch. Bd. XXIV, S. 2), in welcher die Bezeichnung „Cadmia“ ebenfalls als Ofengalmei zu verstehen sein dürfte. Wenigstens wenn man sie auf das Kupfererz gleichen Namens bezieht, so würde die angezogene Stelle besagen, dass das Kupfer Kupfererz aufnehme und damit *Oreicalcum*, d. h. eine vom Kupfer verschiedene Substanz bilde, was eine Ungereimtheit wäre.

Versteht man aber unter „Cadmia“ Ofengalmei und unter „Oreicalcum“ Messing, so giebt die Stelle einen vollkommen klaren Sinn und erscheint sogar der Ausdruck „sorbet“ sehr bezeichnend, da das Kupfer bei der Bildung von Messing aus Galmei das Zink wirklich absorbiert. In einer weiteren Stelle des Plinius, wo von dem oben erwähnten „spodos“ die Rede ist, wird der cyprische als der beste angegeben und gesagt, er werde durch Zusammenschmelzen von Kupfererz mit Cadmia erzeugt: „fit autem liquescentibus cadmia et aerario lapide“ <sup>3)</sup>, eine Stelle, die so gleich verständlich wird, wenn man auch hier den Begriff von Cadmia als Ofengalmei annimmt, das Kupfererz als ein ockriges.

Dass zu Zeiten des Plinius die Messingfabrikation bestand, geht mit Bestimmtheit auch noch aus folgender Stelle hervor, worin er die verschiedenen Sorten des Kupfers und seine Mischung beschreibt: „In Cypro coronarium et regulare est, utrumque ductile; coronarium tenuatur in laminas taurorumque felle tinctum speciem auri in coronis histriatur praebet“ <sup>4)</sup>, wonach es zwei Arten cyprisches Metall gab, das „Coronarium“ und das „Regulare“, welche beide weich waren. Das erstere

<sup>1)</sup> Rösten des Kupfererzes mit Holz war Plinius bekannt, wie aus einer Stelle über die Verhüttung der Erze von Capua (Naturgesch. Bd. XXXIV, S. 20) hervorgeht.  
<sup>2)</sup> A. a. O. Bd. XXXIV, S. 2. — <sup>3)</sup> A. a. O. Bd. XXXIV, S. 34. — <sup>4)</sup> A. a. O. Bd. XXXIV, S. 20.

wurde in dünne Blätter geschlagen, woraus man Kronen zum Gebrauch der Histrionen verfertigte, die im Aussehen dem Gold ähnlich waren, welche Aehnlichkeit der Farben man dadurch noch zu heben suchte, dass man sie mit Ochsen-galle überstrich, welche gleichsam wie ein dünner, durchscheinender Goldlack wirkt. Wenn aber Plinius unter *Cadmia* ein Kupfererz, und zwar ein der Chalcitis entgegengesetztes Kupfererz versteht, so erklärt sich dies vielleicht so, dass man anfänglich eine zinkhaltige Gattung dieses Erzes verhüttete, wobei natürlich Ofengalmei als Nebenproduct auftrat, und dass man nachher den Namen des Erzes auf dieses Product der Verflüchtigung übertrug.

Was das Aurichalcum oder Oreichalcum der Alten betrifft, so hat man darüber vielfach gestritten. Zwar ist darüber kein Zweifel, dass dieses Erzeugniss im Ansehen von dem Kupfer verschieden, und nicht selten dem Gold sehr ähnlich war. Weniger fest steht, dass das Oreichalcum, wie andere Schriftsteller wollen, immer eine Legirung von Zink und Kupfer war; es hat vielmehr die Wahrscheinlichkeit für sich, dass Aurichalcum eine Gattung von Legirungen bezeichnete, zu welchen unter anderen die messingartigen gehörten. Selbst heutzutage verwechselt der Sprachgebrauch, sowohl der Techniker als auch des täglichen Lebens, die Ausdrücke Messing und Bronze fortwährend. So werden z. B. Ornamente an Zimmervorhängen von einer Art getriebenen dem Gold sehr ähnlichen Messing als *Bronze* bezeichnet, wie im Englischen umgekehrt die Geschütze aus Kanonenmetall stets „*Brass-guns*“ heissen. Aehnlich mag es im Alterthum gewesen sein und *Aurichalcum* (Oreichalcum) beiderlei Art von Legirungen bezeichnet haben. Sextus Pompejus Festus, von dem man weiss, dass er später als Martial und früher als Macrobius (also zwischen 100 v. Christus und vor 120 v. Christus) gelebt hat, weist ziemlich bestimmt darauf hin, dass *Oreichalcum* eine Art Messing, d. h. eine Zinklegirung gewesen, denn er giebt an, *Cadmia* sei eine Erde, welche man auf das Kupfer werfe, um damit *Oreichalcum* zu erzeugen. Wie man sieht, wird hier von *Cadmia*, als von einer bestimmten Erde nicht aber von einem Kupfererz gesprochen; es wäre daher nicht unmöglich, dass von Seiten des Plinius ein Missverständniss oder eine unrichtige Auffassung vorliegt und dass diejenige *Cadmia*, welche er als eine Art Kupfererz beschreibt, in Wirklichkeit ein in Gesellschaft von Kupfererz vorkommender Galmei war.

Von Ambrosius, Bischof von Mailand im vierten Jahrhundert, besitzen wir bestimmte Nachrichten über die Herstellung des *Aurichalcum*. Dieses wird nach seiner Angabe in der Art gewonnen, dass man geschmolzenes Kupfer der Einwirkung von gewissen Substanzen aussetzte, bis es die Farbe des Goldes annahm. Das Oreichalcum jener Zeit war daher unzweifelhaft Messing. Ganz ähnlich beschreiben Primasius, Bischof von Adrumet in Afrika im sechsten Jahrhundert, und Isidor, Bischof von Sevilla im siebenten Jahrhundert die Bereitung des Messings, aber diese Autoren haben, wie schon Böckmann vermuthet, wahrscheinlich



nur von einander abgeschrieben. Von Theophilus, sonst der Mönch Rugerus<sup>1)</sup> genannt, aus dem Anfang des elften Jahrhunderts, existirt eine Beschreibung der Gewinnung des Messings aus Galmei, welche mit der bis dahin üblichen Praxis gänzlich übereinstimmt. Im Allgemeinen geht aus den angeführten Beweisstücken mit voller Bestimmtheit hervor, dass die Römer mit der Messinggewinnung vollkommen bekannt waren; ferner, dass unter den verschiedenen Legirungen des Kupfers, welche unter der Bezeichnung Oreichalcum begriffen waren, eine und zwar die am meisten geschätzte, die dem heutigen Messing entsprechende Zinklegirung war.

In früherer Zeit fand sich der Galmei häufig in England und wurde viel als Ballast ausgeführt. In der Mitte des 17. Jahrhunderts sollen von einem Deutschen, Namens Demetrius<sup>2)</sup>, Hütten zur Darstellung des Messings aus Galmei in Surrey in England errichtet worden sein, mit einem Capital von 6000 Pfd. St. und gutem Erfolg. Aber die nationale Eifersucht verfolgte ihn bis zum Ruin und gänzlicher Vertreibung aus seinen Anlagen. Hütten zur Gewinnung von Messing aus Galmei wurden ums Jahr 1702 in Bristol und ums Jahr 1720 in Staffordshire errichtet.

### Physikalische Eigenschaften.

Die Farbe des Zinks ist eine weisse, deutlich ins Blaugraue gehende. Der Glanz der Spaltungsfläche des frischen Bruchs, besonders von eisenfreiem Zink ist sehr lebhaft und das Metall einer hohen Politur fähig. Es ist bekanntlich ausserordentlich geneigt zu krystallisiren, aber was die

Form der Krystalle betrifft, so sind die Beobachtungen nicht ganz übereinstimmend. Nöggerath erhielt Krystalle von reinem Zink in Form von regelmässigen, sechsseitigen Prismen, ähnlich Plattner<sup>3)</sup> in den Drusenräumen einer grösseren Masse von belgischem Zink, die sehr langsam erkaltet war. Nicklès<sup>4)</sup> will bei der Destillation von Zink im Wasserstoffstrom Zinkkrystalle in Form von Pentagondodecaëdern erhalten haben, da jedoch keine Messungen angestellt worden, so kann diese Thatsache nicht als feststehend betrachtet werden. Miller von Cambridge bestimmte von D. H. Müller durch Sublimation erhaltene Krystalle als Rhomboëder, andere von dem Verfasser aus Drusenräumen von käuflichem Zink beschaffte Krystalle, welches Zink nach dem Schmelzen mit Blei versetzt und langsam erkaltet war, liessen zwar Messungen einiger, aber nicht aller Neigungswinkel zu, so dass das Krystallsystem nicht genau bestimmt werden konnte.

<sup>1)</sup> An Essay upon Various Arts etc. übersetzt ins Englische von Rob. Hendrie, London 1847, p. 311. — <sup>2)</sup> „Some Account of mines“, von Heton. London 1707, S. 154. — <sup>3)</sup> Berg- und Hütten-Zeitg. 1853 S. 14. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Phys. T. III [22], S. 37.

Rose<sup>1)</sup> hat gefunden, dass die Polyëder, in dem Zink krystallisirt, keine einfache Krystallform haben, sondern Zusammenwachsungen sind, selbst die von Nicklès beobachteten. Ob also das Zink, wie man bis dahin glaubte, dimorph ist, kann nicht behauptet werden.

**Dehnbarkeit.** Das Zink, obwohl härter als Zinn, gehört noch unter die weichen Metalle, welche den Hieb der Feile verlegen.

Was die Dehnbarkeit und Zähigkeit des Zinks betrifft, so ist bekannt, dass ein Block oder eine Platte Zink bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerbrochen werden kann. Es zeigt sich aber dabei bei weitem nicht so spröde, als Antimon und Wismuth, dehnt sich vielmehr etwas unter den Streichen des Hammers. Bei einer Temperatur von 200° C. nimmt es jedoch die Sprödigkeit jener Metalle an und lässt sich zu Pulver zerstoßen. Zwischen 100° und 150° C. wird es dagegen so dehnbar, dass es ohne Anstand zu dünnen Blechen gewalzt und zu Draht gezogen werden kann. Innerhalb gewisser Grenzen hängt jedoch die Dehnbarkeit des Zinks von der Temperatur ab, bei welcher es geschmolzen worden; es ist um so dehnbarer, je weniger sich diese Temperatur von dem Schmelzpunkt des Zinks entfernt, ein Unterschied, der sich auch in dem chemischen Verhalten widerspiegelt und in der Praxis eine wichtige Berücksichtigung gefunden hat, indem man dem zum Walzen bestimmten geschmolzenen Zink, unmittelbar ehe man es in Blöcke giesst, Brocken von ungeschmolzenem Zink zusetzt, um die Temperatur des flüssigen Metalls auf seinen Schmelzpunkt herabzubringen. Durch das Walzen nimmt das Zink bedeutend an Härte zu, besonders wenn es eisenhaltig ist; diese Härte kann aber leicht durch Anlassen bei niedriger Temperatur beseitigt werden, während, wie schon Eingangs erwähnt, weiches Zinkblech, einer seinem Schmelzpunkt nahen Temperatur ausgesetzt, spröde wird. Während in früherer Zeit das Zink lediglich zu Kupferlegirungen im Gebrauch war, so hat sich in neuerer Zeit seine Anwendung durch die Entdeckung, dass es bei einer mässigen Hitze vollkommen dehnbar wird und zu dünnen Blechen verarbeitet werden kann, ausserordentlich ausgedehnt.

**Bruch.** Der Bruch des gewöhnlichen Zinks erscheint aus zahlreichen sehr glänzenden Flächen zusammengesetzt, von blättrigen und den verschiedenen Winkeln zusammengesetzter Krystalle herrührend. Das Krystallgewebe ist bald gross und regelmässig, bald klein und unregelmässig. Wie Bolley gezeigt hat und Mentzel<sup>2)</sup> bestätigt, so hängen die Veränderungen am meisten von der Temperatur ab, bei welchen das Metall ausgegossen wird. Lässt man reines Zink nur auf seinen Schmelzpunkt erhitzt erstarren, so wird der Bruch feinkörnig. Wenn man es vor seinem Ausgiessen auf die Rothglühhitze bringt, so wird es gross-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 293. — <sup>2)</sup> Karst. Arch. für Mineral. Geolog. u. Hüttenkunde. Bd. I.

blättrig, krystallinisch, gleichviel ob die Erkaltung dann langsamer oder schneller erfolgt. Bolley<sup>1)</sup> ist geneigt, diesen Unterschied dem wahrscheinlichen übrigens keineswegs feststehenden Dimorphismus des Zinks zuzuschreiben.

**Specifisches Gewicht.** Ein Zinkblock im Ganzen gewogen giebt stets ein geringeres specifisches Gewicht als die Wägung von Bruchstücken. Nach Bolley beruht dieser Unterschied in Lücken und Höhlungen, welche bei der Krystallisation des Zinks sich bilden. Um zu festen Resultaten bei den Bestimmungen des specifischen Gewichts zu kommen, fand er es nothwendig, mit kleinen Bruchstücken zu operiren, nicht mit Feilspänen von Zink, weil diese die Luft ausserordentlich festhalten. Er goss seine Proben in Formen von Messingblech 2" bis 3" weit und 5" hoch, die man nach dem Eingiessen etwas bewegte.

Wünschte man das Metall langsam abzukühlen, so setzte man die Form in heissen Sand, wollte man rasch abkühlen, so setzte man sie in eine Mischung von Schnee und Wasser. Die zum Abwiegen verwendeten Proben, etwa 10 Gramme, wurden von dem untersten Theile der Probe genommen. Man operirte anfangs mit grösseren Bruchstücken, dann mit kleineren, zuletzt von der Grösse einer Erbse, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmten. So fand man das specifische Gewicht des Zinks bei 12° C.:

1. Bei einer Temperatur nahe seiner Schmelzhitze ausgegossen				
	Minim.	Mittel	Maxim.	Zahl der Beobachtungen
a. schnell abgekühlt	7,155	7,158	7,201	7
b. langsam "	7,061	7,145	7,191	8
2. des bei der Rothglühhitze ausgegossenen Zinks				
	Minim.	Mittel	Maxim.	Zahl der Beobachtungen
a. rasch abgekühlt	7,030	7,109	7,179	8
b. langsam "	7,030	7,120	7,171	6

Matthyssen fand das specifische Gewicht des arsenikfreien rectificirten Zinks bei 15,5° C. 7,144, bei 14,4° C. 7,150, bei 15° C. 7,149. Im Mittel 7,148 bei 15° C. Nach Karsten ist das specifische Gewicht des reinen ungewalzten Zinks 6,9154 (des käuflichen ungewalzten nach Brisson 6,861), des gewalzten käuflichen Zinkblechs 7,1908, welcher Werth durch fortgesetztes Bearbeiten des Metalls auf 7,2 bis 7,3 gebracht werden könne.

**Absolute Festigkeit.** Die absolute Festigkeit des Zinks ist nach Berthier so, dass ein Draht von 0,002 M. Durchmesser bei einer Belastung von 12 Kilogramm zerreisst.

**Specifische Wärme.** Die specifische Wärme des Zinks bestimmt Regnault für den Temperaturintervall von 0° C. bis 100° C. auf 0,09555.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 294.

**Ausdehnung.** Der Coëfficient für die lineare Ausdehnung des Zinks durch Wärme wird angegeben auf 0,000029412, während Kopp die Ausdehnung des Volumens zu 0,000089 gefunden hat. Jener Bestimmung zu Folge dehnt sich das Zink von 0° C. bis 100° C. um  $\frac{1}{340}$  seiner Länge aus.

Der Schmelzpunkt des Zinks ist nach Person 434° C., des rectificirten Zinks 433,3° C.; Daniell bestimmte den Schmelzpunkt auf 412° C., frühere Beobachter noch niedriger. Bei der hellrothen Glühhitze fängt das Zink an überzudestilliren.

**Chemisches Verhalten des Zinks und seiner Verbindungen.**

**Das Atomgewicht** des Zinks ist nach Erdmann 32,53.

**Das Verhalten des Zinks zu Säuren.** Das käufliche Zink ist bald leichter, bald schwieriger in Schwefelsäure auflöslich, eine Verschiedenheit, die nur theilweise von den Verunreinigungen abhängt (wo- von weiter unten); denn auch das chemisch reine Zink löst sich nicht immer gleich leicht. Diese schon von Barbot<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung bestätigte Begemann<sup>2)</sup>, welcher nachwies, dass die Art der Abkühlung des Zinks wie auf Bruch und Härte, so auch auf das Verhalten beim Auflösen in Säure einen grossen Einfluss übt.

Als Begemann reines Zink erhitze, bis es schmolz, und (a) in kaltes Wasser, (b) auf eine warme Platte goss, dann auf die Rothgluth erhitztes Zink ebenso, das einmal (c) in Wasser, das anderemal auf der warmen Platte erkalten liess (d) und die Gussproben (jedesmal 1 Grm.) 2 Stunden lang mit 15fach verdünnter Schwefelsäure behandelte, so

	lösten sich	blieben ungelöst	und entwickelte sich Wasserstoffgas
a.	0,130 Grm.	0,870 Grm.	in 2 Stunden 50 CC., in 3 St. 200 CC.
b.	0,425 „	0,575 „	
c.	0,855 „	0,145 „	in 30 Minuten 200 CC.
d.	fast 1,00 „	fast 0	

**Verhalten des Zinks zum Sauerstoff.** Bei der gewöhnlichen Temperatur hat der trockne Sauerstoff keine Einwirkung auf das Zink; dieses Metall überzieht sich jedoch, wenn es der feuchten, atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, alsbald mit einer dünnen, fest anhängenden, dichten Haut von Kohlensäure- und Wasser-haltigem Oxyd, welche den weiteren Angriff gegen die darunter liegenden Metallschichten abhält. In diesem Punkt unterscheidet sich der Rost des Zinks wesentlich von dem des Eisens, indem der Rost des Eisens im Gegentheil dem wei-

<sup>1)</sup> Journ. Chim. Méd. T. XLIII, p. 391.

<sup>2)</sup> Mitthlg. d. hannöv. Gew.-Vereins, 1856, S. 227.

teren Zerfressen des Metalls Vorschub zu leisten scheint. Die vereinigte Wirkung von feuchtem Sauerstoff und Kohlensäure verwandelt das Zink in ein wasserhaltiges, kohlen-saures Salz. Auf der anderen Seite ist es durch die Beobachtung erwiesen, dass das Zink feuchter, aber kohlen-säure-freier Luft so lange widersteht, als es nicht wirklich benetzt wird. Pettenkofer<sup>1)</sup> fand die Rostschicht von zur Dachbedeckung benutztem Zinkblech, so wie es sich also an der atmosphärischen Luft bildet, bei einer siebenundzwanzig Jahre lang dem Wetter ausgesetzten Probe, aus  $5\text{ Zn O}$ ,  $4\text{ CO}_2$  und  $8\text{ HO}$  bestehend. Nach seiner Berechnung haben sich in diesem Zeitraum 8,381 Grm. Zink auf den bairischen Quadratfuss oxydirt, wovon nahezu die Hälfte im Zustand von Oxyd von dem Regen gewegewaschen werde. Es würde demnach in der Atmosphäre von München in 27 Jahren auf 1 bairischen Quadratfuss über 8 Grm. Zink oxydirt, oder in dieser Zeit eine Schicht Zink von 0,005 Linien Dicke vollständig zerfressen; oder endlich, wenn man die untere Fläche des Blechs unberücksichtigt lässt, eine Dachbedeckung aus Zinkblech von 0,25 Linien Stärke würde 243 Jahre zu ihrer vollkommenen Zerstörung bedürfen, aber eine Reparatur natürlich schon viel früher nothwendig werden. Wenn man Zink im geschmolzenen Zustande bei einer seinem Schmelzpunkt nahen Temperatur der Luft aussetzt, so bedeckt es sich rasch mit einer grauen Haut, die sich so oft erneuert, als man sie abzieht, so dass es sich durch fortgesetztes Umrühren zuletzt vollständig in ein graues Pulver verwandeln lässt. Berzelius betrachtet dieses Pulver als ein Zinkoxydul von bestimmter Zusammensetzung, während andere Chemiker es lediglich als eine Mischung von Zinkoxyd mit fein zertheiltem Metall ansehen. Bei einer der Glühhitze nahen Temperatur, die also bedeutend über seinem Schmelzpunkt liegt (nach Daniell bei  $505^{\circ}\text{ C.}$ ), fasst das Zink Feuer und brennt mit einer leuchtenden, blau- oder grünlich-weissen Flamme, indem es sich zu Zinkoxyd verwandelt, welches theilweise als eine Kruste auf der Oberfläche des Metalls schwimmt, theils sich in Gestalt von ausserordentlich zarten, weichen, sehr leichten Flocken wie Schnee in der Luft verbreitet. Diese Flocken waren früher unter dem Namen „*nilum album*“ oder „*luna philosophica*“ bekannt. Einmal entzündet, fährt das Zink fort zu brennen, auch wenn man den Tiegel, worin der Versuch angestellt wird, vom Feuer nimmt, vorausgesetzt, dass man die Kruste an der Oberfläche des Metalls fleissig entfernt. Es lässt sich daher das Zink auf diesem Wege vollständig in Oxyd verwandeln. Bei seiner Verbrennungs-Temperatur ist das Zinkoxyd nicht flüchtig, und in der That besteht der aus schmelzendem Zink aufsteigende Rauch aus Zinkoxyd gebildet durch Verbrennung des verflüchtigten Metalls, also des Zinkdampfs. Weder das Metall selbst, noch sein Oxyd besitzen giftige Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Abhandlungen der naturw. techn. Commission der Königl. bairischen Akad. der Wissenschaft. Bd. I, S. 149.

**Zinkoxyd,  $\text{ZnO}$ .** Das Oxyd des Zinks ist der älteren Chemie unter dem Namen „Zinkblumen“ „Tutia“, „Pompholyx“ bekannt gewesen. Gewöhnlich kommt es als ein amorphes Pulver vor, welches bei der gewöhnlichen Temperatur weiss, bei der Glühhitze schön gelb erscheint. Bei der Bildung des Zinkoxyds durch Verbrennung des Metalls entwickelt sich ein eigenthümlicher charakteristischer Geruch. In den Hütten findet sich das Zinkoxyd zuweilen als Ofenbruch in schön ausgebildeten sechseitigen Prismen des rhomboëdrischen Systems. Nach Berzelius ist das Zinkoxyd in krystallinischem und in demjenigen Zustande, den es durch längere Einwirkung einer höheren Temperatur annimmt, stets gelb, während G. Rose<sup>1)</sup> Krystalle von reinem Zinkoxyd stets weiss fand. Nach der in der Mitte liegenden Ansicht von Diesel<sup>2)</sup> soll das Zinkoxyd je nach seinem Molecularzustande bald in gelber, bald in weisser Farbe auftreten, und die gelbe Varietät durch längeres Glühen in starker Hitze in die weisse übergeführt werden können. Das Zinkoxyd ist für sich unschmelzbar, nach Berthier beständig, nach Gmelin in der Weissglühhitze flüchtig. Zur Entscheidung dieses Zweifels wurden unter Leitung des Verfassers von M. Smith folgende Versuche angestellt:

Man brachte 19,5 Grm. durch Verbrennung des Metalls dargestelltes Zinkoxyd in einen dünnen Platintiegel, den man wiederum in einen kleinen Tiegel von Stourbridgethon einsetzte, und anderthalb Stunden hindurch in einer Muffel der höchsten darin zu erhaltenden Temperatur aussetzte, welche so ziemlich die der Weissglühhitze war. Der Thontiegel erweichte im Feuer und setzte sich zusammen, während das Oxyd eine zwar etwas gesinterte, aber doch zwischen den Fingern zerreibliche Masse bildete. An der äusseren Seite, wo es mit dem Platin in Berührung war, war die Farbe gelb, nach der Mitte weiss; der Glühverlust betrug 0,75 Grm., d. i.  $3\frac{1}{2}$  Proc. Die Art der Darstellung des Oxyds durch Verbrennung des Metalls wurde in der Absicht gewählt, allen Einfluss fremder Beimengungen zu beseitigen; eine andere, nicht minder wichtige Vorbedingung genauer Resultate ist die, dass keine reducirende Atmosphäre bei dem Glühen auf das Zinkoxyd einwirkt, in welcher Beziehung das Muffelfeuer allerdings allein Sicherheit gewähren möchte. Als man den Versuch mit dem das erstemal gebrauchten Zinkoxyd genau in der anfänglichen Weise wiederholte, ergab sich abermals ein Glühverlust, aber nur von 0,608 Proc. Der untere Theil des geglühten Oxyds war von grünlicher Farbe, und mehr zusammengebacken, als das übrige; die mit dem Platin in Berührung gewesene Fläche war wieder gelb, wie oben.

Zinkoxyd ist unlöslich in reinem Wasser, aber löslich in Auflösungen von Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Wie Berthier irrthümlich angiebt, soll das Zinkoxyd durch Glühen seine Löslichkeit in kohlensaurem Ammoniak und Aetzammoniak verlieren. Das

<sup>1)</sup> Das krystallochemische Mineralsystem 1852, S. 65. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. [2.] Bd. LXVII, S. 151.

Zinkoxyd ist eine starke Salzbase, geht aber auch mit anderen Basen, mit alkalischen Erden und besonders mit der Thonerde, zu der es eine grosse Verwandtschaft besitzt, Verbindungen ein. Versetzt man eine Lösung von Zinkoxyd in kaustischen Ammoniak mit einer alkalischen Lösung von Thonerde, so schlägt sich eine Verbindung von Thonerde mit Zinkoxyd nieder. Das Zinkoxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat,  $\text{ZnO}, \text{HO}$ , welches sich in der Hitze wieder vollständig in seine Bestandtheile zersetzt. Mit salpetersaurem Kobalt befeuchtetes Zinkoxyd nimmt in der Oxydationsflamme des Löthrohrs eine grüne Farbe an. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Glas- und Porzellan-Malerei. Nach einer Mittheilung von Cooke stellt man in Amerika Zinkoxyd im Grossen dar, indem man Zinkerze in einem eigenthümlich construirten Flammofen reducirt, den entwickelten Zinkdampf verbrennt und die Verbrennungsproducte durch angefeuchtete Leinwand gehen lässt, welche die gasförmigen Beimengungen durchlässt, und das gebildete Zinkoxyd zurückhält.

Erhitzt man fein zertheiltes Zink mit Salpeter, chlorsaurem Kali, Arsensäure etc., so entsteht unter lebhafter Verbrennung Zinkoxyd; die Arsensäure wird dabei zu Metall reducirt.

**Einwirkung des Wassers auf Zink.** Bei gewöhnlicher Temperatur und Abschluss der Luft ist das Wasser ohne Einwirkung auf das Zink; wenn man jedoch Zinkfeilicht mit Wasser befeuchtet und an der Luft liegen lässt, so dunkelt die Masse auf, und nimmt an Volumen zu, während sich unter sichtbarer Entwicklung von Wasserstoff graues Zinkoxyd bildet. Bei der Rothglühhitze zersetzt das Zink den Wasserdampf sehr kräftig. Nimmt man diesen Versuch in einem Porzellanrohre bei starker Glühhitze vor, so verbrennt der sich bildende Zinkdampf in Wasserdampf, während sich das Zinkoxyd in schönen Krystallen in dem Rohr absetzt; bei weniger hoher Temperatur findet man auch das Zink selbst damit bedeckt<sup>1)</sup>. Wenn man käufliches Zink mit luftfreiem Wasser erhitzt, so findet eine sehr langsame Entwicklung von Wasserstoff etwas unter  $100^{\circ} \text{C}$ . statt, welche nach 1 bis 2 Stunden wieder abnimmt. Das zu dieser Beobachtung von A. Dick im Laboratorium des Verfassers gebrauchte Zink war vorher sorgfältig mit Schmirgelpapier gereinigt und der Wasserstoff in einem Glasrohr aufgefangen.

**Zink und Bleioxyd.** Als R. Smith fein gepulvertes Zink und Bleiglätte nach der Formel  $\text{ZnO}, 2\text{PbO}$  in einem wohl bedeckten Thontiegel  $\frac{3}{4}$  Stunden lang einer strengen Rothglühhitze aussetzte, erhielt er am Boden des Tiegels einen König von weichem Blei und eine dunkelbraune, harzähnliche Schlacke, die in der Mitte unvollkommen geflossen war und Metallkörner enthielt. Die Menge des reducirten Bleies stimmt

<sup>1)</sup> Regnault, Annal. d. Mines [11.] T. III, p. 16.

ziemlich nahe mit der von Berthier unter gleichen Umständen erhalten überein.

### **Zink mit kohlensauren und schwefelsauren Alkalien.**

Durch Erhitzung einer Mischung von beiden zersetzt sich die Kohlensäure unter Bildung von Zink- und Kohlenoxyd. Gerade so verhält es sich mit der Schwefelsäure, nur dass dann neben dem reinen Zinkoxyd auch schwefelsaures Zink gebildet wird.

**Zink und Kohlensäure.** (S<sup>1)</sup>. Wurde trockene Kohlensäure über Zink in einer harten Glasröhre bei der Rothglühhitze geleitet, so entwickelte sich reichlich Kohlenoxyd, welches an der Mündung des Rohrs mit blauer Flamme brannte, während sich an der oberen Wölbung des Rohrs kleine glänzende Krystalle von Zink ansetzten.

**Reduction des Zinkoxyds durch Kohle und Kohlensäure.** Das Zinkoxyd wird von beiden Agentien bei starker Rothglühhitze reducirt, während umgekehrt das Zink seinerseits bei dieser Temperatur die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt. Nur gegen letzteres Gas hat das Zink auch bei den höchsten Temperaturen keinerlei Einwirkung. Zur vollständigen Reduction des Zinkoxyds durch Kohle ist die feinste Zertheilung und innigste Mischung keineswegs eine nothwendige Voraussetzung, denn bei der Gewinnung des Zinks im Grossen geht man stets von zinkoxydhaltigen Materialien aus, und verwendet Holzkohlen, Koke, Steinkohlen etc. als reducirenden Zuschlag, und beide Materialien in ziemlich grobem Korn. Demungeachtet findet eine sehr vollständige Reduction statt, und es unterliegt keinem Zweifel, dass das Kohlenoxyd dabei eine Rolle spielt. Der mit der Kohle nicht in directer Berührung begriffene Theil des Oxyds wird von dem Kohlenoxydgas reducirt, indem sich dieses dadurch in Kohlensäure verwandelt, welche Kohlensäure durch die glühenden, kohlenhaltigen Stoffe sich sofort wieder rückwärts in Kohlenoxyd umsetzt. Denn wäre dies nicht, so würde nothwendig, zumal bei der gegebenen Temperatur, das metallische Zink auf die Kohlensäure einwirken, sich damit zu Zinkoxyd umsetzen, und die Reduction ins Stocken kommen. Das Kohlenoxyd bildet sich natürlich aus den kohlenhaltigen Zusätzen durch die in den Destillationsgefässen mit eingeschlossene Luft, und eine sehr beschränkte Quantität davon ist hinreichend, um während des ganzen Processes dauernd den Vermittler abzugeben, der den Kohlenstoff zu dem Zinkoxyd hinträgt. Es erklärt sich ebenso daraus, dass bei der Destillation neben Zinkdämpfen fortwährend Kohlenoxyd auftritt. Wenn irgendwo dennoch Zinkdampf mit der Kohlensäure sich zu Zinkoxyd umsetzt, so wird dieses bei seiner losen Beschaffenheit leicht wieder reducirt.

<sup>1)</sup> Dieser und alle folgenden mit (S.) bezeichneten Versuche sind von R. Smith im Laboratorium des Verfassers ausgeführt.



**Reduction des Zinkoxyds durch Wasserstoff.** A. Dick machte folgende Beobachtungen darüber im Laboratorium des Verfassers:

Man leitete einen Strom von Wasserstoff, zuerst um ihn völlig vom Wasser zu befreien, durch Schwefelsäure, dann nacheinander über Chlorcalcium und trockenes Aetzkali, dann durch ein rothglühendes, hartes Glasrohr über Zinkoxyd. Anfangs schien sich das Oxyd zu verflüchtigen, indem metallisches Zink nur in kleinen Mengen auftrat; als man aber den Wasserstoffstrom verstärkte, so stellte sich lebhaftere Reduction ein. In dem gebildeten Zinkdampf war jedoch fortwährend Zinkoxyd als ein weisser Sublimat bemerklich, offenbar entstanden durch Einwirkung des bei der Reduction gebildeten Wassers. Das metallische Zink verdichtete sich in den kälteren Theilen des Rohres in Tropfen, und obwohl diese aus verhältnissmässig reinem Zink bestanden, so lösten sie sich doch unter Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure. Wie schon Deville<sup>1)</sup> beobachtete, findet unter diesen Umständen bei einem schwachen Strom von Wasserstoff im Endresultat keine Reduction statt, die Wirkung beschränkt sich lediglich darauf, dass das Zinkoxyd von einer Stelle des Rohrs durch unmittelbar aufeinander folgende Reduction und Oxydation auf eine andere übertragen wird, wobei es sich in wohl ausgebildeten Kry stallen absetzt; nur bei einem starken Strom von Wasserstoff tritt bleibend metallisches Zink auf. Bei dieser Erscheinung dürfte die sogenannte Massenanziehung nicht so ganz weggelassen, wie Deville meint, der das in Rede stehende Verhalten ausschliesslich durch die Annahme verschiedener Temperaturen in der Art erklärt, dass ein rascher Gastrom eine Abkühlung zur Folge habe, welche bei dem langsamen Strom nicht stattfindet, und dass sich das Spiel der Verwandtschaften nach Maassgabe der Temperaturen in dem einen und anderen Fall umkehre.

**Schwefel und Zinkoxyd** zersetzen sich gegenseitig in der Art, dass Schwefel-Zink und schweflige Säure gebildet wird.

**Eisen reducirt das Zinkoxyd** bei hoher Temperatur unter Entwicklung von Dämpfen von metallischem Zink.

**Das Verhalten des Zinkoxyds zur Kieselerde.** (S.) Bei den folgenden Versuchen hatte man die directe Bildung von kieselureichem Zinkoxyd im Auge. Man erhitzte einige Mischung von Zinkoxyd mit einem sehr reinen und feinen australischen Quarzsand.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chim. et de Phys. [3.] T. XLIII, p. 479.

Verhältniss der Mischung.	Menge des angewendeten	
	Zinkoxyds	Sandes
1. $\text{Zn O, Si O}_3$	200 Grm.	+ 230
2. $2\text{Zn O, Si O}_3$	240 „	+ 138
3. $3\text{Zn O, Si O}_3$	240 „	+ 92
4. $3\text{Zn O, 2Si O}_3$	180 „	+ 138

1. Die Probe wurde 5 Stunden lang in einem Cornwalltiegel in der Muffel einer der Weissglühhitze nahen Temperatur ausgesetzt. Der Inhalt war gefrittet. Als man ihn zerrieb und unter denselben Bedingungen wie das erstemal glühte, so erhielt man ein stärker gefrittetes, aber doch ungeschmolzenes Product.

2. Bildete bei gleicher Behandlung wie Nr. 1 eine ebenfalls, aber schwächer gefrittete Masse.

3. Verhielt sich ebenso, der Grad der Frittung war zwischen dem von 1 und 2.

4. Gab unter denselben Umständen erhitzt wie Nr. 1, aber nur  $3\frac{1}{2}$  Stunde lang, eine leicht gefrittete, zwischen den Fingern zerreibliche Masse von gelblichweisser Farbe.

Man glühte ein Stück aus dem mittleren Theile von jeder der drei vorhergehenden Proben 2 Stunden lang in der Muffel, in einem in einen Thontiegel eingesetzten dünnen Platintiegel bei strenger Weissglühhitze, wobei der Thontiegel erweichte und zusammenging. Dasselbe fand statt in dem Devill'schen Ofen, mit dem Unterschiede, dass das Platin, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung von Zinkdämpfen durch die reducirenden Gase, in Fluss kam. Nach dem Weissglühen war die Probe Nr. 1 unverändert, Nr. 2 geschmolzen, aber etwas porös, undurchsichtig, an den Kanten durchscheinend, auf dem Bruche glasglänzend weiss, mit einem leichten Stich ins Gelbe; Nr. 3 ähnlich wie Nr. 2, aber mehr durchscheinend, und von grünlich gelber Farbe.

Sämmtliche drei Proben gelatinirten mit Salzsäure, es war also in jedem Falle Zinksilicat gebildet worden. Dass sich das Zinkoxyd in der Glasfabrikation gebrauchen lässt, ist bekannt, und insbesondere durch die Versuche, die man damit in Frankreich angestellt, und durch die in der grossen Ausstellung zu London 1851 producirten Glassorten aus Zink, Erden und Alkalien dargethan.

Unter denselben Umständen, wie diese drei Proben schmolz das natürliche kieselsaure Zink zu einer undurchsichtigen steinartigen Masse mit graugrüner Farbe.

### Verhalten des kieselsauren Zinks zur Kohle. (S.)

1. 20 Grm. künstlichen kieselsauren Zinks in obiger Weise nach der Formel Nr. 2 (s. o.) dargestellt, wurde fein zerrieben, und mit 5 Grm. Holzkohle vermischt. Diese Mischung brachte man in einen kleinen, be-

deckten mit Kohle gefütterten Tiegel, den man in einen zweiten Graphittiegel einsetzte, und füllte den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Anthracitpulver aus. Durch Glühen in der Weissglühhitze 1 Stunde lang erhielt man eine leichte, zerreibliche, poröse Masse von gleichem Volumen wie die Mischung, welche jedoch nicht mit Salzsäure gelatinirte. Als man diese Masse mit kohlensaurem Kali und Natron aufschloss, liess sich keine Spur von Zink darin nachweisen, nur etwas Eisen und Kohlenstoff. Nach der Voraussetzung einer vollständigen Reduction des Zinks sollte der Rückstand 5,54 Grm. wiegen, er wog jedoch in Wirklichkeit 6,3 Grm., ein Unterschied, welcher wahrscheinlich auf Rechnung von jenem Rückhalt an Eisenoxyd und Kohle zu setzen ist.

2. Man behandelte ganz in derselben Weise und in demselben Gewichtsverhältnisse natürliches kieselsaures Zinkoxyd mit Kohle. Der Glührückstand wog 6,5 Grm., ein Gewicht, welches durch Glühen an der Luft, also durch Verbrennen eines kleinen Rückhalts von Kohle auf 5,1 zurückging. Auch diese Probe gelatinirte mit Salzsäure nicht, und erwies sich völlig frei von Zink. Eine Wiederholung dieses Versuchs führte genau zu demselben Resultate.

3. Man glühte 50 Grm. natürliches kieselsaures Zink unter gleichen Bedingungen wie vorher, aber ohne Beimischung von Kohle in dem blossen Kohlenfutter des Tiegels. Die Masse erschien nach dem Glühen porös, äusserlich etwas schlackenartig, wog 13,86 Grm. und erwies sich vollständig zinkfrei.

4. Als man wiederum unter den gleichen Umständen 130 Grm. natürliches, kieselsaures Zink, aber nicht gepulvert, sondern in erbsengrossen Stücken erhitze, zeigten sich diese etwas zusammengebacken an den Kanten, wogen 44 Grm., waren aber zinkhaltig. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Zinksilicat auch ohne Beimischung von Kohlen in fein zertheiltem Zustande von der Wand des Kohlentiegels aus reducirt wird.

**Zinksilicat mit Kalk und Kohle.** (S.) Natürliches Zinkoxyd aus den Vereinigten Staaten, welches nach einer der damit angestellten Analysen sich bis auf eine Spur von Eisen rein erwies, wurde mit gleichen Theilen Kalk und  $\frac{2}{3}$  Holzkohlen gemischt, und im Kohlentiegel der höchsten Temperatur eines Eisenprobirofens ausgesetzt. Das Glühproduct gelatinirte mit Salzsäure unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff, enthielt jedoch kein Zink.

**Zinkoxyd und Borsäure.** (S.) Als man beide Körper in folgenden Verhältnissen

Verhältniss der Mischung	Menge des (der) angewendeten	
	Zinkoxyds	Borsäure
1. $\text{ZnO}, \text{BO}_3$	200	+ 175
2. $2\text{ZnO}, \text{BO}_3$	240	+ 105
3. $3\text{ZnO}, \text{BO}_3$	240	+ 70
4. $3\text{ZnO}, 2\text{BO}_3$	240	+ 140

innig mischte, und in bedecktem Platintiegel  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in der Muffel der Rothglühhitze aussetzte, so kam die Mischung in Fluss, und konnte in eiserne Formen gegossen werden. Nr. 1 erstarrte darin zu einem farblosen, durchsichtigen, etwas opalescirenden Glas von nicht krystallinischem, muscheligem Bruch; Nr. 2 zu einer weissen, glasigen, krystallinischen, durchsichtigen Masse von perlmutterartigem Ansehen und grossblättrigem Bruch; Nr. 3 zu einer festen, glasartigen, blassgelben, in Massen undurchsichtigen, aber an den Kanten durchscheinenden Masse von ebenfalls perlmutterartigem, aber weniger grossblättrigem Bruch; Nr. 4 gab ein schönes, völlig durchsichtiges, farbloses Glas ohne alles krystallinische Gefüge.

Als man 240 Grm. Zink, 69 Grm. feinen Sand und  $17\frac{1}{2}$  Grm. geschmolzene Borsäure (entsprechend 5,3 Proc. nach der Formel  $3(3\text{ZnO}, \text{SiO}_2) + 3\text{ZnO}, \text{BO}_3$ ) mischte, und in bedecktem Platintiegel in der Muffel glühte, so erhielt man eine Fritte, die man unter denselben Bedingungen  $\frac{1}{2}$  Stunde der Weissglühhitze aussetzte. Das Product war vollkommen geflossen und erstarrte zu einer weissen, durchsichtigen Masse von grossblättrigem, perlenartigem oder vielmehr diamantglänzendem Bruch.

**Zinkoxyd und Thonerde.** (S.) Durch Erhitzen einer innigen Mischung von Zinkoxyd und wasserfreien Thonerde, im Verhältnisse wie 1 Aequivalent zu 6, in einem im Thontiegel eingesetzten Platintiegel im Feuer des Deville'schen Ofens (wobei der Thontiegel stark erweichte) sinterte die Mischung zu einer dichten, grauen, steinigen Masse zusammen, welche Flintglas ritzte.

**Zinkoxyd und Bleioxyd.** Zinkoxyd, mit seinem 8fachen Gewicht Bleiglätte erhitzt, giebt ein dünnflüssiges, undurchsichtiges, blassgelbes, wie Bleiglätte krystallisirtes Product. Mit dem 6- oder 7fachen Gewicht Bleiglätte erhitzt, entsteht nur eine dickflüssige Masse<sup>1)</sup>.

**Zinkoxyd und fixe kohlensaure Alkalien** geben, wenn das Zinkoxyd  $\frac{1}{2}$  vom Gewicht der Mischung nicht überschreitet, bei einer hohen Temperatur ( $500^\circ$  Wedgw.) eine vollkommen flüssige, homogene, krystallinische, durchsichtige und farblose Masse<sup>2)</sup>.

**Zinkoxyd und Cyankalium.** (S.) Zinkoxyd mit einem starken Ueberschuss von Cyankalium in einer zugeschmolzenen Röhre von hartem Glas der höchsten Temperatur einer Löthrohrflamme ausgesetzt,

<sup>1)</sup> Berthier, T. I, p. 515. — <sup>2)</sup> Das. II, 567.

schmolz zu einer gelben Masse, ohne dass an dem ausgezogenen Ende der Glasröhre Zinkdämpfe entwichen.

**Schwefelzink,  $\text{ZnS}$ .** Aus auflöslichen Zinksalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien niedergeschlagen, bildet das Schwefelzink ein amorphes, weisses Pulver, welches in verschlossenen Gefässen unter Angabe von Wasser eine blassgelbe Farbe annimmt. Einer strengen Weissglühhitze ausgesetzt, bei welcher Schmiedeeisen schmilzt, ballt es sich zusammen, und wird krystallinisch, ohne im praktischen Sinne des Worts schmelzbar zu sein. Wenn man in einem rothglühenden Tiegel eine Mischung von feinzertheiltem Zink und Schwefel einträgt, so verbinden sie sich unter Feuererscheinung, aber die Verbindung bleibt insofern unvollständig, als ein Theil des Metalls von dem Anfangs gebildeten, unschmelzbaren Schwefelzink eingehüllt wird. Eine Mischung von Zinkspänen und Zinnober, rasch einer starken Glühhitze ausgesetzt, verpufft wie brennbare Substanzen und Salpeter, indem sich Schwefelzink bildet und reducirtes Quecksilber verflüchtigt. Bei niederer Temperatur, also langsamer Erhitzung, sublimirt der grösste Theil des Zinnobers. Erhitzt man Zinkfeilicht oder granulirtes Zink mit einem höheren Schwefelkalium, so bildet sich, sobald das letztere zum Fluss kommt, Schwefelzink unter lebhaften Feuererscheinungen.

Zinkblende scheint bei sehr hohen Temperaturen nicht völlig beständig zu sein. Als man (S.) 200 Grm. Zinkblende von Laxey, völlig frei von Gangart, in einem kleinen Tiegel von Stourbridgethon  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei Kokesfeuer und sehr hoher Temperatur im Deville'schen Ofen erhitze, so zeigte sie sich zwar nicht geschmolzen, aber fest zu einer Masse zusammengebacken, und hatte 9 Grm. an Gewicht verloren. Der obere Theil des Tiegels sowie der Deckel waren mit einem dunklen, krystallinischen, etwas metallglänzenden Anflug überzogen. Gefälltes Schwefelzink wurde in einem kleinen bedeckten Thontiegel eingefüllt, dieser in einen bedeckten Graphittiegel eingesetzt, und 1 Stunde lang bei der stärksten Hitze des Eisenprobirofens geglüht. An dem oberen Theil des inneren Tiegels, an der Deckelfuge, hatte sich ein Ring einer vollkommen krystallinischen, durchsichtigen Masse von schönbrauner Farbe abgesetzt, im Glanze vollkommen der Blende gleich. Die Masse im Tiegel selbst war etwas porös, vollkommen krystallinisch, von lichtbrauner Farbe und ebenfalls vom Glanze der Blende. Diese Masse hatte sich stark von den Wänden des Tiegels abgezogen, welche stark angegriffen und mit einem dunkelbraunen Glas überzogen waren. An der inneren Oberfläche des eisernen Tiegels sassen sehr kleine, glänzende, braune, durchsichtige Krystalle in Gestalt von scharfen, sechseitigen Prismen mit Endflächen, eine Form, welche dem Zinkoxyd und nicht dem Schwefelzink entspricht. Nach Breithaupt<sup>1)</sup> indessen sind beide, und mit ihnen das sogenannte

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. Bd. XX, S. 84.

Zinkoxysulphid isomorph, welches sich als Ofenbruch vorfindet. Bei einem anderen Versuch, wo man zerriebene Zinkblende in einem mit einer feuerfesten Platte bedeckten und lutirten Thontiegel erhitzte, erschien die untere Fläche der Deckplatte mit sehr zahlreichen, kleinen, glänzenden Krystallen angeflogen, mit wenigen dazwischen gesäeten, glänzenden dunkelbraunen glasigen Kügelchen. Die Bedingungen, unter denen sich jene sechsseitigen Prismen bilden, sind nicht genau festgestellt. Dass Zinkblende in den Hochöfen sublimirt, ist bereits bei einer anderen Gelegenheit angeführt worden.

**Schwefelzink und andere Schwefelmetalle.** Nach Berthier verbindet sich das Schwefelzink, obwohl nicht ganz leicht, mit den meisten anderen Schwefelmetallen; diese Verbindungen sind strengflüssig. Er fand, dass bei der Temperatur von 60° Wedgw. folgende Mischungen zwar etwas erweichen und zusammenbacken, aber nicht schmelzen:

	a.	b.	c.	d.
Schwefelzink . . .	1	1	1	1
Schwefeleisen . . .	1	—	1	—
Schwefelblei . . .	—	1	1	—
Schwefelantimon . .	—	—	—	2

Schwefelzink ist, wie man sich aus dem über die Kupfergewinnung Gesagten erinnert, ein Bestandtheil sehr vieler Kupfersteine, die es etwas strengflüssiger macht, wie dies unter anderen bei den „skummas“ von Atvidaberg der Fall war.

**Schwefelzink bei Zutritt der Luft erhitzt.** Erhitzt man feinzertheiltes Schwefelzink bei mässiger Rothglühhitze unter Luftzutritt, so entwickelt sich schweflige Säure unter Entstehung von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd. Das letztere wird bei höherer Temperatur ebenfalls noch zersetzt, so dass zuletzt nur Zinkoxyd im Rückstand bleibt. In der starken Rothglühhitze zersetzt sich daher das schwefelsaure Zinkoxyd vollständig. Die Schwefelsäure wird grösstentheils in schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt; nur wenig entwickelt sich unzersetzt als sichtbarer Rauch. Der Rückstand besteht aus Zinkoxyd, welches nur Spuren von Schwefelsäure enthält. Deville<sup>1)</sup> empfiehlt daher dieses Salz als ein Ersatzmittel des Braunsteins zur Entwicklung von Sauerstoff.

Gegenwärtig ist die Blende ein Hauptrohmaterial zur Gewinnung des Zinks, indem man sie so vollständig als möglich durch Rösten in Oxyd verwandelt. Sie bietet dabei manche Schwierigkeiten, aber auch den Vortheil, nicht leicht zu erweichende Klumpen zu bilden, so dass man gleich im Anfang mit höheren Hitzgraden vorgehen kann.

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. LXI, p. 123.

**Schwefelzink und Zinkoxyd in der Hitze.** Nach Berthier zersetzen sich beide Körper nicht miteinander, und verbindet sich im Gegentheil das Oxyd mit den Schwefelmetallen in allen Verhältnissen zu Verbindungen, welche in strenger Hitze schmelzen. Kersten fand in Freiberg einen Ofenbruch, nach der Formel  $\text{ZnO} + 4 \text{ZnS}$  zusammengesetzt, von hellgelber Farbe, blätterig und diamantglänzend, darunter durchsichtige sechseckige Prismen von  $\frac{3}{4}$  Zoll Länge. Schon Berzelius<sup>1)</sup> bemerkt jedoch, dass von dem Ergebnisse der Analyse jene Formel nicht mit Sicherheit abgeleitet werden kann.

Bei nachfolgenden Versuchen (S.) wurden die Tiegel mit gepulverter, fest eingestampfter Zinkblende gefüllt, mit aufge kittetem Deckel versehen und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einer strengen Hitze ausgesetzt. Die Zinkblende backt alsdann stark zusammen, so dass leicht Vertiefungen in ihrer Masse eingeschnitten werden können.

Man war genöthigt, in solchen mit Blende gefütterten Tiegeln zu arbeiten, weil die Thonmasse zu leicht von Zinkoxyd angegriffen wird.

1. Man brachte in eine solche Vertiefung 40 Grm. Zinkoxyd und füllte den übrigen Raum mit Blendepulver aus; der so hergerichtete Tiegel wurde in einen bedeckten Graphittiegel eingesenkt, und 1 Stunde lang der Weissglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten fand sich der vor dem Glühen mit Zinkoxyd angefüllte Raum gänzlich leer und an dem Boden nach abwärts vergrößert, während sich die Substanz des Thontiegels blau gefärbt hatte.

2. Man mischte 20 Grm. Zinkoxyd mit 72 Grm. Blende ( $\text{ZnO} + 3 \text{ZnS}$ ) und behandelte die Mischung wie vorher. Man fand nach dem Glühen in der Höhlung des mit Blende gefüllten Tiegels einen leichten, porösen, blendeähnlichen Rückstand im Gewicht von 60 Grm. Die Zersetzung, nach der Formel  $2 \text{ZnO} + 6 \text{ZnS} = 3 \text{Zn} + \text{SO}_2 + 5 \text{ZnS}$ , verlangt einen Rückstand von 60 Grm. Schwefelzink, also die gefundene Menge.

3. Ein Gemisch von 40 Grm. Zinkoxyd und 48 Grm. Schwefelzink ( $\text{ZnO} + \text{ZnS}$ ) gab in gleicher Weise erhitzt einen 22 Grm. schweren Rückstand von der Beschaffenheit wie in Nro. 2; er sollte nach der Theorie, eine ähnliche Reaction wie dort vorausgesetzt, 24 Grm. wiegen.

4. Ein Gemisch von 40 Grm. Oxyd und 24 Grm. Blende ( $\text{ZnO} + \text{ZnS}$ ) gab nach gleicher Behandlung wie vorhin einen Rückstand von 42 Grm., welchem Ammoniak nur eine Spur von Zinkoxyd entzog. Bei diesem Versuche befanden sich die Bestandtheile des Gemisches genau in dem Verhältnisse, dass der Schwefel des einen und der Sauerstoff des andern gerade zu schwefliger Säure aufgehen. Im Ganzen genommen also zeigen die beschriebenen Versuche, dass Schwefelzink und Zinkoxyd sich in höherer Temperatur gerade so zersetzen, wie dies bei den entsprechenden Kupferverbindungen der Fall ist. Nach jedem Versuche fand man die

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. Bd. X, S. 119.  
Percy, Metallurgie. I.

innere Fläche des Deckels mit kleinen, glänzenden Krystallen von bald hell- bald dunkelbrauner Farbe bedeckt.

**Schwefelzink und Kohlenstoff. (S).** Beim Glühen des Schwefelzinks mit Kohle oder in Kohlen gefütterten Tiegeln verschwindet es vollkommen, oder hinterlässt höchstens, wenn es eisenhaltig war, einen Rückhalt von zinkfreiem Schwefeleisen.

**Schwefelzink und andere Metalle. (S).** Eisen. Bei heller Rothglühhitze wird die Blende von Eisen vollständig zersetzt, das Zink verflüchtigt sich unter Hinterlassung eines Rückstandes von Schwefeleisen. — Als man 96 Grm. gepulverte Blende mit 116 Grm. fein gekörntem Zinn (also gleiche Aequivalente)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in einem Tiegel der hellen Rothglühhitze aussetzte, erhielt man einen mit Schwefelmetall bedeckten König. Der letztere war zinkhaltig, wog 14,5 Grm.; war härter als Zinn, und liess sich unter dem Hammer nicht ohne Kantensprünge abplatteln; der Bruch war krystallinisch körnig und nahezu von der Farbe des Zinns. Der Stein wog 11 Grm., er war hart, spröde, von feinkörnigem Bruch und eisengrauer Farbe. Dem Gewicht beider Producte nach muss sich viel verflüchtigt haben, sowohl Zink als Zinn; ersteres wahrscheinlich als Schwefelverbindung. Der Tiegel war unzerfressen und hatte nichts durchgelassen. Bei der Wiederholung des Versuchs mit einer grösseren Quantität der Mischung in demselben Verhältniss und bei  $\frac{3}{4}$  Stunden langem Glühen war das Resultat durchaus ein ähnliches. Eine Mischung von 144 Grm. Blende mit 120 Grm. Antimon (d. i. 3 Aequivalent zu 1) im Thontiegel bei der hellen Rothglühhitze  $\frac{1}{2}$  Stunde lang geglüht, gab eine zusammengebackene, stark zusammenhängende Masse von 244 Grm. an Gewicht, so dass der Verlust nur 19 Grm. betrug. Auf dem Bruch erschien das Schmelzproduct als ein Gemisch von Blendetheilchen mit einem wohlgeflossenen, von dem Antimon nicht verschiedenen Metall. Es scheint also nicht, dass Antimon das Schwefelzinn zersetzt, wie auch die Wiederholung des Versuchs bestätigte. — Eine Mischung von 192 Grm. Blende mit 416 Grm. feinzertheiltem Blei wurde in einem Thontiegel  $\frac{3}{4}$  Stunden lang der hellen Weissglühhitze ausgesetzt. Man erhielt eine unvollkommen geflossene bröcklige, harte, spröde, gross krystallinische, dunkelbleigraue Masse von Metallglanz. Sie war gänzlich frei von metallischem Blei. Dabei hatte der Inhalt die innere Fläche des Tiegels stark angegriffen. In Bezug auf das Verhalten des Kupfers zur Zinkblende wurden folgende zwei Versuche angestellt, wobei die nachstehende Mischung

	Verhältniss der Mischung	Menge der (des) angewendeten	
		Blende von Laxeys	feinzertheil- ten Kupfers
1.	ZnS, 2 Cu	48	+ 64
2.	ZnS, 4 Cu	48	+ 128



in gewöhnlichen Thontiegeln  $\frac{1}{2}$  Stunde in Weissglühhitze behandelt wurde. Es entstand bei Nro. 1 ein Metallkönig, mit Schwefelmetall bedeckt; jener dem Kupfer in Farbe und jeder Beziehung gleichend, wog 15 Grm., dieses hatte das Ansehen des Schwefelkupfers und wog 67 Grm. Bei Nro. 2 erhielt man ebenfalls einen Metallkönig von 85 Grm., in Bruch und Farbe dem Messing gleich, und einen Stein vom Ansehen des Halbschwefelkupfers, 71 Grm. schwer. Es folgt daraus, dass das Schwefelzink von dem Kupfer zersetzt wird, wobei natürlicher Weise die beim Kupfer zurückbleibenden Quantitäten Zink sehr mit der Temperatur wechseln.

Der Wasserstoff hat auf das Schwefelzink nach Berthier's<sup>1)</sup> Beobachtungen keine Einwirkung.

In Bezug auf die Einwirkung des Wasserdampfes auf Schwefelzink beobachtete Regnault, dass, wenn man letzteres oder Blende in einem Glasrohre in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, sich etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, aber so wenig, dass die Blende selbst nach 2 Stunden ihr Ansehen so gut wie nicht geändert hatte. Als man aber eine strengere Hitze und zu diesem Zwecke eine Porzellanröhre anwendete, so erfolgte eine vollkommene Entschwefelung der Blende unter Absatz von seidenartigen Zinkoxydmassen.

**Schwefelzink und Kohlensäure.** (S). Als man über Blende in erbsengrossen Stücken in einem Porzellanrohre bei der Rothglühhitze Kohlensäure 2 Stunden lang streichen liess, und das Gas über Quecksilber aufsamelte, so wurde dies vollständig von Kali absorbirt, und hatte mithin keine Einwirkung stattgefunden.

**Schwefelzink und Kupferoxydul.** (S). Man glühte die folgenden Mischungen  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei starker Rothglühhitze in Thontiegeln:

Verhältniss der Mischung	Menge der (des) angewendeten	
	Blende von Laxey	Kupfer- oxyduls
1. Zn S, 2 Cu O	120	+ 200
2. Zn S, 3 Cu O	144	+ 360

Das Product von Nro. 1 bestand aus einem Metallkönig, einer Schicht Schwefelmetall, bedeckt von einer ringförmigen Schicht einer schwarzbraunen glasigen Schlacke. Der Metallkönig hatte das Ansehen des Kupfers, einen matten Bruch und wog 70 Grm.; der Stein von weicher Beschaffenheit, blaugrauer Farbe, feinkörnigem Bruch, Mooskupfer enthaltend, löste sich leicht von der Tiegelwand, und wog 106 Grm. Das Resultat Nro. 2. war ähnlich, nur dass das Gewicht des Metalls 201 Grm. und das des Steins 30 Grm. betrug.

<sup>1)</sup> Annal. d. Mines. [3.] T. XI, p. 46.

**Schwefelzink und Bleioxyd** zersetzen sich gegenseitig, so dass die beiden Elemente der Zinkverbindung oxydirt werden, das eine zu Zinkoxyd, das andere zu schwefliger Säure. Nach Berthier<sup>1)</sup> bedarf es der 25fachen Gewichtsmenge des Zinkoxyds an Blei, wenn das gebildete Zinkoxyd sich vollkommen in Fluss auflösen soll. Bei diesem Verhältniss ist die erfolgende Schlacke glasig, harzbraun, in Olivenfarbe gehend, an den Kanten durchscheinend, und werden dabei 28 Proc. Blei reducirt.

Als Berthier eine Mischung von 24,08 Grm. Blende und 55,78 Grm. Bleiglätte (1 Aequivalent : 2) stark erhitze, so erfolgten 29,2 Grm. schwarzgraues Hartblei, welches 1,8 Proc. Schwefel und 0,8 Proc. Zink nebst Eisen enthielt. Ueber dem Metallkönig befand sich eine eigenthümliche, aus Schwefel, Schwefelzink und Schwefelblei nebst den Oxyden dieser Metalle bestehende Masse.

**Schwefelzink und Manganüberoxyd** werden nach Berthier in der Weissglühhitze unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, wobei Zinkoxyd und Manganoxydul zurückbleiben. Im Laboratorium des Verfassers zur genaueren Feststellung dieser Reaction angestellte Versuche misslangen, weil die Tiegel nicht gehörig widerstanden.

**Schwefelzink und Alkalisalze.** Salpeter mit Schwefelzink erhitzt, verwandelt dieses bei energischer Einwirkung in Zinkoxyd, indem er selbst zu schwefelsaurem Salz wird. — Nach Berthier wirken kohlen-saure Alkalien in der Rothglühhitze auf Schwefelzink unter Aufbrausen ein, ohne Entwicklung von metallischem Zink; man erhielt dabei ein wohlgeflossenes, homogenes, undurchsichtiges Schmelzproduct von hellbrauner Farbe. Schmilzt man gleiche Elemente von kohlen-saurem Natron und Schwefelzink, so enthält das Product Zinkoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und Schwefelnatrium; da jedoch der Schwefel des letzteren mehr beträgt, als in dem einfachen Schwefelnatrium, so hat sich wahrscheinlich ein Theil des Zinks auf Kosten der Kohlensäure unter Bildung von Kohlenoxyd oxydirt.

**Schwefelzink und Kalk.** Nach Berthier<sup>2)</sup> findet allerdings in der Glühhitze zwischen beiden Körpern eine Zersetzung statt, aber nur in Gegenwart von Kohlenstoff, wobei die Menge des verflüchtigten Zinks von der Temperatur abhängt. Als er gleiche Aequivalente von beiden, d. h. 6,32 Grm. kohlen-sauren Kalk und 6,03 Grm. Schwefelzink bei einem sehr hohen Hitzgrade (150° Wedgw.) in kohlengefütterten Tiegeln glühte, so wurden mehr als  $\frac{5}{6}$  des Zinks verflüchtigt, unter Hinterlassung eines schwammigen, zerreiblichen Rückstandes von krystallinischem Korn und gelblich weisser Farbe, welcher nur 4,6 Grm. wog und wenig Schwefelzink enthielt. Dieses Resultat erklärt indessen nicht die Nothwendigkeit der Gegenwart des Kohlenstoffs, welcher schwefelsaures Zink in der Hitze

<sup>1)</sup> Tr. d. Essays T. I, p. 403.

<sup>2)</sup> Tr. d. Essays T. II, p. 570.

reducirt. Als man (S.) 35 Grm. sehr reine Blende (von 66 Proc. Zink) mit gleichen Theilen Kalk gemengt im Kalktiegel, der wiederum durch eine Zwischenlage von Kalk in einem Graphittiegel eingesetzt war, eine Stunde lang in der höchsten Hitze des Eisenprobirofens glühte, so erhielt man auf dem Boden des Tiegels eine hellbraune, sehr poröse, unvollkommen geschmolzene Masse, die sich von den Tiegelwänden abgezogen hatte, aber von unten fest an dem Kalk anhing. Sie wog 27 Grm., gab an heisses Wasser etwas lösliches Schwefelmetall ab und löste sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, während die Säure etwas Zink aufnahm.

**Zink und Kohlenstoff.** Nach der gewöhnlichen Angabe enthält das käufliche Zink immer Kohlenstoff. Eliot und Storer haben diesen Punkt mit Genauigkeit untersucht; in manchen Zinksorten misslang es gänzlich, selbst eine Spur von Kohlenstoff nachzuweisen, während bei anderen Sorten der bei auflösenden Säuren bleibende Rückstand allerdings nur äusserst schwache Spuren von Kohlenstoff enthielt. Durch Erhitzen von Cynzink in geschlossenen Gefässen soll allerdings eine Verbindung von Zink und Kohlenstoff gebildet werden.

**Zink und Phosphor.** Trägt man Phosphor in schmelzendes Zink ein, so verbinden sich beide Elemente. Wenn man nach H. Rose ein Gemisch von 2 Thln. Zink und 1 Thl. Phosphor in einer geschlossenen Glasretorte erhitzt, so erhält man ein metallglänzendes Sublimat von silberweisser Farbe und glasartigem Bruch. Von phosphorhaltigem Zink wird angegeben, dass es Farbe und Glanz des Bleies besitze, etwas dehnbar sei, beim Feilen den Geruch nach Phosphor entwickle und nahezu bei derselben Temperatur wie das Zink schmelze. Nach der Beobachtung des Verfassers tritt eine Verbindung beider Elemente aber ohne Feuererscheinung ein, wenn man eine iunige Mischung aus gleichen Antheilen feinertheiltem, amorphem Phosphor und zertheiltem Zink erhitzt, wobei eine dunkelgraue, zusammengebackene Masse entsteht, welche bei der Rothglühhitze nicht in Fluss kommt; sie entwickelt mit Salzsäure sich nicht freiwillig entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Wenn man phosphorhaltiges Zink anhaucht, so entwickelt sich ein starker Geruch nach diesem Gas; erhitzt man es vor dem Löthrohre, so entzündet es sich mit Flamme und brennt fort wie Zunder. Phosphor scheint die Schmelzbarkeit des Zinks in auffallender Weise zu vermindern. Im Jahre 1848 nahm Parkes ein Patent, unter anderen auf Versetzen des Zinks und seiner Legirungen mit Phosphor, wodurch sich der Glanz des Zinks (wahrscheinlich wegen Beseitigung des Eisens durch Phosphor) sehr heben soll. Doch ist keine besondere praktische Anwendung dieses Verfahrens bekannt geworden.

**Zink und Arsenik** verbinden sich bei mässiger Hitze direct, doch weichen die Angaben über die Schmelzbarkeit des Products stark von

einander ab. Nach Berthier<sup>1)</sup> war die Legirung, wie man sie durch Erhitzen gleicher Theile beider Metalle in der Porzellanretorte erhält, eine graue, spröde Masse von körnigem Bruch, bei der Weissglühhitze schmelzend. Bei den eigenen Versuchen des Verfassers rieb dieser 132 Grm. Zink und 75 Grm. Arsenik (4 Aequivalent : 1) zusammen, und erhitzte sie in einer Glasröhre, wobei die Verbindung unter Erglügen eintrat. Es bildete sich eine zusammenhängende, nach dem Rohre geformte Masse, welche unter dem Hammer riss, und da, wo sie an dem Glase angelegen, eine glänzende Oberfläche zeigte. Ihr Bruch war ganz eigenthümlich, dunkelgrau von Farbe, kleinporig, von unregelmässigem Korn, dem Ansehen nach wie aus kleinen Theilen zusammengebacken ohne vollständige Schmelzung. Es gelang nicht, Theile dieser Masse im Thontiegel bei einer guten Rothglühhitze zu schmelzen; sie verflüchtigt sich aber bei hoher Rothglühhitze, wenn aus reinem Zink hergestellt, wahrscheinlich vollständig und ohne vorausgegangene Schmelzung. Bei einer Mischung von Zink mit 10 Proc. Arsenik in gleicher Weise behandelt, trat die Verbindung jedoch ohne sichtbares Erglügen ein und bildete sich ein dem vorigen sehr ähnliches Product, welches, obwohl ebensowenig geflossen, doch zäher war und unter dem Hammer sich abplattete, ohne stark zu reissen. — Geschmolzenes Zink nimmt den Arsenik leicht auf, und wird um so strengflüssiger, je mehr es davon aufnimmt. Phosphorhaltiges Zink entwickelt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, welcher bekanntlich eines der gefährlichsten Gifte ist.

### V o n d e n Z i n k e r z e n .

Die Erze, welche für die gegenwärtige Zinkgewinnung am meisten Wichtigkeit besitzen, sind der edle Galmey, der Kieselgalmei und die Blende.

Der edle Galmey ist kohlen-saures Zink, worin dieses letztere Metall jedoch meist durch Eisen, Mangan, Blei, Cadmium, Kupfer, Calcium, Magnesium mehr oder weniger vertreten ist; als reine Zinkverbindung würde er 52,02 Proc. Zink enthalten. Er kommt selten auf Gängen, meist auf Lagern und Stöcken vor, so in der Devonschen Formation zwischen Kalk und Schiefer (am Rhein und an der Maass), so im Muschelkalk (in Baden und in Schlesien), so endlich im Dolomit (Pennsylvanien in Amerika). Zu den bekannten Fundorten am Rhein, in Belgien, Schlesien und Kärnthen hat man neuerdings Gruben im nordwestlichen Spanien entdeckt, in Asturien, in der Nähe von Santander und Biscaya. — Der edle Galmey bricht in der Regel mit Eisenerzen, Kalkspath, Schwer-

<sup>1)</sup> Tr. d. Essays T. II, p. 572.

spath und dem nachher zu beschreibenden Kieselgalmei. Long<sup>1)</sup> fand in einem Galmei von Wiesloch in Baden:

Kohlensaures Zink . . . . .	89,97
„ Cadmium . . . . .	3,36
Kohlensauren Kalk . . . . .	2,43
Kohlensaure Bittererde . . . . .	0,32
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0,57
Zinkoxyd . . . . .	2,06
Wasser . . . . .	0,35
Unlöslichen Rückstand . . . . .	0,45
	<hr/> 99,51

Man sieht daraus, dass der gewöhnliche Begleiter des Zinks, das Cadmium, ungefähr 2 Proc. ausmacht. In den Analysen desselben Galmeis dagegen nach Riegel<sup>2)</sup> ist kein Cadmium aufgeführt. — Die früher ziemlich starke Förderung an diesem Zinkerz, die gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in Derbyshire allein 1500 Tonnen betrug<sup>3)</sup>, ist seit 1849 auf 285 Tonnen gesunken<sup>4)</sup>.

**Kieselgalmei oder Kieselzinkerz**, ein gewässertes kiesel-saures Zink, findet sich meist mit dem edlen Galmei zusammen, jedoch auch auf Erzgängen neben Bleierzen und Zinkblende. Er ist, der früher herrschenden Ansicht entgegen, nach welcher man ihn nutzlos über die Halde stürzte, zur Gewinnung des Zinks vollkommen tauglich. Nach einer Mittheilung von Brush wird neuerdings eine erhebliche Menge dieses Zinkerzes in den Vereinigten Staaten auf Zink verhüttet. Eine Probe des in Nordwales aus amerikanischem Kieselzinkerz gewonnenen Zinks war jedoch eisenhaltiger als die Beschaffenheit des Erzes erwarten liess, wahrscheinlich wegen Aufnahme von Eisen beim Umschmelzen etc.

Auch wasserfreies Kieselzinkerz kommt vor als sogenannter Williamit oder Hebetin mit 69 bis 71 Proc. Zinkoxyd.

**Zinkblende.** Im reinen Zustande, wo sie eine mineralogische Seltenheit ist, Einfach-Schwefelzink, mit einem Zinkgehalt von 67,03 Proc. Das specifische Gewicht einer Probe reiner Blende von New-Jersey in den Vereinigten Staaten war 4,063<sup>5)</sup>. So, wie sie gewöhnlich bei der laufenden Förderung vorkommt, enthält die Blende andere Metalle, zunächst Cadmium, dann Eisen, auch Blei, Antimon und fast ohne Ausnahme Silber. Das Eisen beträgt von 1 Proc. bis zu mehr als 18 Proc.; Kupfer, wenn solches vorhanden nur Bruchtheile von Procenten Cadmium oft unter 1 zuweilen bis

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. 1860, S. 1019. — <sup>2)</sup> Bischof, Lehrb. d. Chem. u. Phys. Geologie Bd. II, S. 1883. — <sup>3)</sup> Watson, Chem. Essay 1786, T. IV, p. 8. — <sup>4)</sup> Mineral Statistics of the Geol. Survey of Great Brit. 1860, p. 48. — <sup>5)</sup> Philosoph. Magaz. 1851, [4.] Bd. I, S. 23.

3 Proc.; Antimon fand Kuhleemann <sup>1)</sup> in schwarzer Blende von Clausthal zu 0,63 Proc., Silber bis zu 0,9 Proc.; Blende von Przibram enthielt bis 13 Loth, im Mittel 1 bis 3 Loth im Centner.

Die Blende findet sich im Gegensatze zu Galmei selten auf Lagern, in der Regel in Gängen, und meist mit anderen Schwefelmetallen (Kiesen). Dieses an vielen Orten Europas vorkommende Erz bildet gegenwärtig ein höchst wichtiges Material der Zinkgewinnung, zu welcher es viel später als der Galmei zugezogen wurde.

Im Jahre 1859 wurden in Grossbritannien gegen 13000 Tonnen gefördert; auch Schweden ist reich daran, und die Gesellschaft der Vieille-Montagne hat Blendegruben in Angriff genommen. Ein weniger wichtiges Material, welches eine untergeordnete Rolle bei der Zinkgewinnung spielt, ist:

Das Rothzinkerz, ein von Mangan- und Eisenoxyd rothgefärbtes Zinkoxyd, kommt in Sussex im Staate New-Jersey, 50 Meilen von New-York in ungeheuren Lagerstätten vor, von denen im Jahre 1851 eine Probe von 160 Ctr. in einem einzigen Stück in London ausgestellt war. Das Vorkommen ist ein regelmässiges Lager von 9 Fuss Mächtigkeit auf Gneis und unter Kalk. Im Liegenden befindet sich ein 12 Fuss mächtiges Lager einer Masse aus kleinen, in Rothzinkerz eingekneteten Krystalle von Franklinit, einem aus Zinkoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd bestehendem Mineral. Mit Rothzinkerz werden die Zinkweiss-Hütten in der Nähe der Lagerstätte zu Newark betrieben, auch hat man auf das Vorkommen dieses Erzes in New-Jersey neuerdings eigene Zinkwerke begründet.

Der Mangangehalt des Rothzinkerzes schwankt nach den vorhandenen Analysen von Spuren bis zu 12 Procent. Es enthält Spuren von Arsenik und verwandelt sich an der Luft oberflächlich zu kohlensaurem Zink.

## Vom Probiren der Zinkerze.

Die Erze, welche beim Probiren in Betracht kommen, sind der Galmei und die Blende, beide im rohen und gerösteten Zustande, das Rothzinkerz und das Kieselzinkerz.

### 1. Auf trockenem Wege.

Die einzige früher gekannte und geübte Probe bestand darin, dass man das Erz mit Kohle oder sonst reducirenden Zusätzen der Glühhitze unterwarf, und den dabei stattfindenden Verlust als Zink in Rechnung brachte. Bei ganz reinen Erzen ist dieser Weg nicht so ungenau, wenn sie sonst kein flüchtiges Metall enthalten. Zur Ausführung der Probe, wozu

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. gesammte Naturw. Bd. VIII, S. 499.

man noch hier und da Anlass findet, bedient man sich am besten eines mit Kohle gefütterten Tiegels, worin man das abgeröstete Erz  $\frac{1}{2}$  Stunde lang glüht. Nachdem man den Rückstand aus dem Kohlentiegel genommen, glüht man ihn ein zweites Mal, um die anhängende Kohle zu zerstören, indem man jedesmal den Gewichtsverlust bestimmt, und von diesem Gewichtsverlust den Aschengehalt der zugesetzten Reductionskohle abrechnet. Der so corrigirte Gewichtsverlust repräsentirt den Gehalt des Erzes an Zinkoxyd. Es sei z. B. 50 Grm. Galmei in Arbeit genommen worden:

Gewicht der Probe nach der Röstung . . . . .	33,50
Der geröstete Galmei nach dem Glühen mit Kohle im Kohlentiegel, nach Abzug der Kohlenasche . . . .	10,30
Gewichtsverlust, entsprechend an Zinkoxyd . . . .	23,20
Davon ab an Sauerstoff . . . . .	4,64
Bleiben für metallisches Zink . . . . .	18,56
oder 37,12 Proc.	

Wenn viel Eisen vorhanden ist und die Temperatur sehr hoch geht, so kann möglicher Weise das Resultat durch Reduction von Eisen unrichtig werden. Ein Gehalt an Blei (-glanz) verwandelt sich bei der Röstung in Bleioxyd und schwefelsaures Blei, welche beim Reductionsglühen wiederum in Schwefelblei und metallisches Blei übergehen, oder bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisen in metallisches Blei und Schwefeleisen. Enthält der Galmei kohlenaures Blei, so wird dies natürlich in Oxyd verwandelt, und ebenfalls reducirt. Bei der zum Reduciren des Zinks erforderlichen Zeit und Temperatur findet bereits eine beträchtliche Verflüchtigung von Blei statt. Unter allen diesen Umständen ist daher die Probe auf trockenem Wege durchaus unverlässig. Reine Zinkblende oder nur eisenhaltige Zinkblende kann durch Erhitzen des zerriebenen, und mit etwas Kohle gemischten Materials geprüft werden. Die reine Blende hinterlässt gar keinen, die eisenhaltige einen aus Schwefeleisen bestehenden Rückstand.

## 2. Auf nassem Wege.

### Mit Schwefelnatrium.

Die directeste mit dem geringsten Zeitaufwand verbundene und für die hüttenmännische Praxis empfehlenswerthe Methode ist die von Schaffner, mit Schwefelnatrium, welche gegenwärtig auch am häufigsten angewendet wird, und eine Genauigkeit bis zu einigen Tausendtel des Zinkgehalts giebt. Wenn man nämlich zu einer eisenhaltigen, etwas ammoniakalischen Auflösung von Zink eine Lösung von Schwefelnatrium hinzusetzt, so werden Zink und Eisen nicht gleichzeitig, sondern zuerst das Zink als ein weisser Niederschlag, und erst nach seiner vollständigen Ausfällung auch das Eisen als schwarzes Schwefeleisen gefällt.

Aus der Quantität Schwefelnatriumlösung von bekannter Stärke, welche bis zum Eintritt der schwarzen Färbung des in der Flüssigkeit schwebenden Eisenoxyds verbraucht wird, lässt sich sofort der Zinkgehalt berechnen.

**Herstellung der Lösung.** Man bedarf zur Ausführung dieser Maass-Analysen einer Lösung von Eisenchlorid und von Schwefelnatrium. Die ersten verschafft man sich am besten durch Auflösung von 35 Grm. Klavierdraht in Königswasser und Verdünnung zu einer Pinte Flüssigkeit. Zur Normallösung verwendet man krystallisirtes Einfach-Schwefelnatrium ( $\text{NaS}$ ,  $9\text{HO}$ ), wovon man 1400 Grm. in 4 Pinten Wasser auflöst. Die Auflösung soll farblos sein, entweder an sich klar, oder, wenn sich etwas schwarzer Bodensatz zeigt, was hier und da vorkommt, filtrirt und in Flaschen aus bleifreiem Glas aufbewahrt werden. Diese Auflösung hat die schlimme Eigenschaft, sich allmählig zu zersetzen, und muss ihr Gehalt alle 3 bis 4 Tage frisch ermittelt werden; so entsprach in einem gegebenen Falle eine frische Lösung 10,03 Grm. Zink, nach 15 Tagen nur noch 9,31 Grm. Zink. Statt des krystallisirten Einfach-Schwefelnatriums kann man auch eine Auflösung von 2000 Grm. Aetznatron in einer Pinte Wasser nehmen, in zwei gleiche Theile theilen, den einen mit Schwefelwasserstoff übersättigen, und zu der anderen unveränderten Hälfte wieder hinzufügen. Bei der Bestimmung des Gehaltes der Normallösung verfährt man am besten, wie folgt: Man nimmt kleine Stückchen von reinem Zink, etwa 5 bis 10 Grm. schwer, und löst diese in mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzter Salzsäure auf, nachdem man sie vorher genau abgewogen. Diese Auflösung wird verdünnt, mit etwa 50 Grm. der verdünnten Eisenlösung, dann mit Ammoniak in Ueberfluss vermischt, und die Zinklösung aus dem getheilten Maassglase langsam tropfenweise zugefügt, bis das Eisenoxyd anfängt sich zu schwärzen. Es ist rathsam, zwei oder drei solcher Gehaltsbestimmungen nebeneinander zu machen, und das Mittel daraus zu nehmen.

**Ausführung der Proben.** Man erhitzt 10 bis 50 Grm. Erz in Schwefel- oder Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei man einen zu starken Ueberschuss von Säure vermeidet. Nach vollendeter Aufschliessung verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, fügt Ammoniak und kohlensaures Ammoniak in Ueberschuss zu, digerirt 20 bis 30 Minuten in mässiger Wärme, filtrirt und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit warmem, amoniakhaltigem Wasser nach. Zu dem klaren Filtrat, welches etwa  $\frac{3}{4}$  Pinten betragen soll, fügt man 50 Grm. Eisenchloridlösung, die man vorher mit Ammoniak übersättigte. Nach dem Abkühlen der nunmehr fertigen Lösung lässt man die Normallösung aus der Messröhre langsam und vorsichtig zu, bis die anfänglich weisse Farbe des Niederschlags anfängt ins Graue zu gehen. Der Verbrauch an Normallösung giebt alsdann, proportional der vorausgegangenen Gehaltsbestimmung der Schwefelnatriumlösung, den Zinkgehalt an.



Es ist bei dieser Probe von einiger Wichtigkeit, dass das Eisenoxyd in fein zertheiltem, flockigem Zustande in der Flüssigkeit schwimmt, und daher besser, die Eisenchloridlösung vor ihrem Zusatz zur Zinklösung mit Ammoniak zu sättigen, weil die Eisenlösung, direct zugesetzt, mehr ein Coagulum statt eines in Flocken zertheilten Niederschlags bildet. Manche ziehen es vor, das Eisen nicht in Gestalt von Flocken, sondern gelöst in der Zinkflüssigkeit zu haben, indem sie etwas weinsaures Alkali hinzufügen. An Genauigkeit gewinnt die Probe dadurch nicht.

Während des Eintröpfelns der Schwefelnatriumlösung ist es nothwendig, die Zinklösung ununterbrochen umzurühren, weil sonst durch örtliche Uebersättigung leicht Eisenoxyd geschwärzt werden kann, ohne dass der ganze Zinkgehalt der Lösung vollständig ausgefällt ist. Am besten lässt sich der Uebergang der rothbraunen Farbe des Eisenoxys in die schwarze des Schwefeleisens bei durchfallendem Lichte beobachten. Wenn das Eisenoxyd anfängt einen grauen Ton anzunehmen, so lässt man die Normallösung nur noch in einzelnen langsam aufeinanderfolgenden Tropfen zufließen, bis die volle Reaction eingetreten.

Ueberhaupt lässt die sonst treffliche Probe mit Schwefelnatrium, wie sie Schaffner angegeben, in Bezug auf die Beurtheilung des Abschlusses der Reaction Manches zu wünschen übrig, indem sich die Schwärzung der in dem Niederschlag von Schwefelzink schwimmenden Eisenflocken zu sehr der sicheren Beobachtung entzieht. Barreswil<sup>1)</sup> schlug daher vor, statt des Zusatzes von gefällttem Eisenoxyd einen mit Eisenchlorid getränkten Scherben von Porzellanbiscuit auf den Boden des Becherglases in die Zinkflüssigkeit zu legen. Ein solcher Scherben sollte nach Mohr vorher mit Ammoniak behandelt werden. Streng<sup>2)</sup> empfiehlt statt dessen einen zuerst in Eisenchloridlösung, dann in Ammoniak getränkten Papierstreifen, der mit einem Stückchen durchgesteckten Platindraht beschwert, wie der Biscuitscherben beim Rühren oder Umschwenken stets am Boden des Gefässes liegen bleibt und so leicht im Auge zu behalten ist. Der Papierstreifen zeigt beim kleinsten Ueberschuss von Schwefelnatrium einen missfarbigen grünlichen Ton. Lässt man die Flüssigkeit alsdann auch nur eine Minute stehn, so wird dieser Ton schwarz oder dunkelgrün, wenn wirklich ein bleibender Ueberschuss an Schwefelnatrium vorhanden war. Groll<sup>3)</sup> bedient sich zur Erkennung des Abschlusses der Reaction des Nickelchlorürs. Man nimmt mit einem Glasstab einen Tropfen der Zinklösung aus dem Glas, breitet ihn auf einer Porzellanplatte aus und lässt in die Mitte desselben einen Tropfen Nickelchlorür fallen. So lange in der Lösung des aufgeschlossenen Erzes noch irgend ungefälltes Zink vorhanden, bleibt der Rand des Nickelchlorür-tropfens blau oder grün, wird aber sofort grauschwarz, sobald ein Ueberschuss an Schwefelnatrium vorhanden. Streng rath, zuerst die zur Fäl-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. 147, S. 112. — <sup>2)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeitung 1859. Nr. 16. — <sup>3)</sup> Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1862, S. 21.

lung des Zinks erforderliche Menge Schwefelnatriumlösung durch einen Vorversuch zu ermitteln und nach dem Ergebniss einen zweiten Versuch zur definitiven Feststellung derselben zu machen. Mohr<sup>1)</sup> benutzt zur Erkennung der vollständigen Fällung des Zinks mit Schwefelnatrium das Nitroprussidnatrium, bekanntlich ein empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, mit welchen es eine pfirsichblüth- bis purpurrothe Färbung erzeugt. Man soll einen mit verdünnter Nitroprussid-Natriumlösung getränkten, oberflächlich abgetrockneten Streifen Filtrirpapier auf einer Porzellanplatte ausbreiten, mit einem Stücke reinen Filtrirpapier bedecken und auf dieses mit einem vorher in die Zinklösung getauchten Glasstab drücken. Durch den Druck befeuchtet sich das untere Papier mit der durch das obere gehörig ausgebreiteten Zinklösung und zeigt im Fall des Ueberschusses an Schwefelnatrium die rothe Färbung. Zur Bestimmung der Stärke der Schwefelnatriumlösung schlägt Mohr das schwefelsaure Zink-Kalium als ein gutkrystallisirendes Salz von bestimmter Zusammensetzung ( $\text{SO}_3\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_3\text{KO}$ ,  $6\text{HO}$ ) vor.

Ein kleiner Fehler kann bei der Schaffner'schen Probe dadurch veranlasst werden, dass bei der Digestion mit Ammoniak das Zink nicht absolut vollständig aufgelöst wird; dieser Fehler ist ohne Einfluss, und wird dadurch compensirt, dass man die letzten Tropfen Schwefelnatriumlösung — welche ja nicht zur Fällung von Schwefelzink, sondern zur Bildung von Schwefeleisen gedient haben — nicht in Abrechnung bringt.

**Einfluss der fremden Metalle.** Eisen, die gewöhnlichste Beimengung der Zinkerze ist an sich selbstredend ohne Nachtheil, kann jedoch leicht durch seine Menge unbequem werden, weil es gerathen ist, in der mit Schwefelnatrium zu fällenden Auflösung stets einen annähernd gleichen Eisengehalt vor sich zu haben. Wenn daher Eisen in erheblicher Menge vorhanden ist, so ist es besser, dasselbe aus der ammoniakalischen Lösung abzufiltriren. Da ferner das Eisenoxyd gern Zinkoxyd mit niederreisst, so ist es rathsam, es nach dem Abfiltriren ein zweites Mal mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak zu digeriren. Mangan, zuweilen im Galmei, regelmässig im rothen Zinkerz enthalten, wird durch das kohlensaure Ammoniak vollständig abgeschieden, wenn man der ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Brom zusetzt.

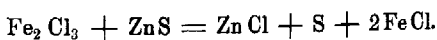
Kupfer kommt zuweilen in den Erzen als kohlensaures Kupfer oder als Schwefelkupfer vor. Wenn es sich um kleine Mengen handelt, so genügt es, der noch heissen ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Schwefelnatriumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe zuzusetzen, worauf man rasch filtrirt, und verfährt wie gewöhnlich. Ist der Kupfergehalt beträchtlicher, so schliesst man das Erz mit Schwefelsäure auf, fällt das Kupfer mit metallischem Eisen aus, erhitzt die vom Kupfer geschiedene Lösung mit etwas Salpetersäure, um alles Eisen in Oxyd zu

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. 148, S. 115.

verwandeln, und verföhrt dann wie bei eisenhaltigem Erz. — Blei. Im Galmei als kohlenaures Blei, in der Blende als Bleiglanz zuweilen vorhanden. Das Blei ist ohne Einflüsse auf die Genauigkeit des Versuchs, weil es entweder als schwefelsaures Blei beim Aufschliessen, oder als kohlenaures Blei beim Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak zurückbleibt, und folglich in der zu prüfenden Lösung nicht mehr vorhanden ist. — Silber dürfte nur sehr ausnahmsweise in einer zu beachtenden Menge in dem Erz vorkommen. Sollte dies der Fall sein, so wird es bei der Aufschliessung mit Salzsäure als Chlorsilber gefällt, muss aber natürlich vor der Hinzufügung des Ammoniaks filtrirt werden. — Cadmium verhält sich bei der Probe ganz dem Zink gleich, so dass der Zinkgehalt um den Gehalt an Cadmium vergrössert erscheint, ein Zuwachs, der jedoch fast immer vernachlässigt werden kann, um so mehr, als ja auch in der Praxis das Cadmium dem gewonnenen Zink beigemischt bleibt.

### Probe mit doppelt-chromsaurem Kali.

Eine Auflösung von Eisenchlorid wird von frisch gefälltem Schwefelzink unter Ausscheidung von Schwefel zu Eisenchlorür nach folgender Formel reducirt:



Die Menge des gebildeten Eisenchlorürs wird mittelst einer Normallösung von doppelt-chromsaurem (oder übermangansaurem) Kali, wie bei der Eisenprobe auf nassem Wege bestimmt.

**Vorbereitung der Lösung.** Zur Herstellung der Lösung von doppelt-chromsaurem Kali löst man 525 Grm. krystallisirtes Salz in 4 Pinten Wasser; 200 Raumtheile dieser Lösung entsprechen etwa 17,2 Grm. Eisen, und mithin etwa 10 Grm. Zink. Mit der Lösung des chromsauren Salzes braucht man eine Lösung von Cyaneisenkalium, aus 2 Grm. krystallisirtem Salz in 8 Unzen Wasser.

Um den Gehalt der Lösung des chromsauren Kalis festzustellen, löst man mit einem Kolben ein vorher bestimmtes Gewicht (5 bis 10 Grm.) Eisen in heisser, verdünnter Salzsäure auf, verdünnt mit  $\frac{1}{2}$  Pinte Wasser, und fügt so lange doppelt-chromsaures Kali zu, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Glasstab auf einer Porzellanplatte herausgenommen, von der Cyaneisenkaliumlösung nicht mehr blau gefärbt wird.

**Ausführung der Proben.** Man verwandelt die abgewogene Menge des zu prüfenden Erzes nach Anweisung der bei der Probe mit Schwefelnatrium gegebenen Vorschrift in eine ammoniakalische Lösung, und schlägt aus derselben in der Wärme das Zink mit einem gelinden Ueberschuss von Schwefelnatrium nieder, sammelt den Niederschlag auf

dem Filter, und wäscht ihn mit warmem, ammoniakalischem Wasser aus. Den ausgewaschenen Niederschlag digerirt man bei mässiger Wärme in einem bedeckten Becherglas mit einem Ueberschuss einer schwach sauren Lösung von Eisenchlorid, fügt darauf etwas Schwefelsäure zu, und lässt das Glas in der Wärme stehen, bis sich der ausgeschiedene Schwefel zusammenballt. Man filtrirt alsdann die darüberstehende Lösung, wäscht das Filter gut aus und bestimmt dann ihren Gehalt an Eisenchlorür auf folgende Weise mittelst chromsaurem Kali:

Nachdem man das Filtrat erforderlichen Falls auf etwa  $\frac{3}{4}$  Pinten verdünnt und etwas Salzsäure zugefügt hat, lässt man allmählig die Normallösung von doppelt-chromsaurem Kali zufließen, so lange, bis ein mit dem Glasstab genomener Tropfen mit rothem Cyaneisenkalium auf der Porzellanplatte sich nicht mehr blau färbt. Aus der bis zum Aufhören dieser Reaction aus der Messröhre verbrauchten Normallösung berechnet sich nun der Eisen-, und aus dem Eisen- der Zinkgehalt. Sind z. B. bei einer Probe von 20 Grm. Zinkerz 180 Maasstheile Normallösung erforderlich gewesen, so hat man, da 100 Abtheilungen 2,905 Zink entsprechen,

$$100 : 2,905 = 180 : x = 5,23 = 26,15 \text{ Proc.}$$

Die Resultate dieser Probe sind befriedigend, aber sie ist, wie man sieht, weit umständlicher, als die Massanalyse mit Schwefelnatrium.

Mohr<sup>1)</sup> schlägt zur Bestimmung des Zinks ein jodometrisches Verfahren vor, welches sich darauf gründet, dass aus einer verdünnten, mit Salzsäure und Jodkalium versetzten Lösung von Ferridcyankalium eine neutrale Zinklösung allen Ferridcyanwasserstoff als Ferridcyanzink unter Ausscheidung von Jod fällt, welches dann mit Hülfe von unterschwefligsaurem Natron und Stärkelösung massanalytisch bestimmt werden kann und als Maass des Zinkgehalts dient.

#### Probe mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak.

Gerade so, wie man den Zinkgehalt aus dem Erze indirect durch Verflüchtigung des Zinkoxyds in der Glühhitze mit Kohle aus der Differenz bestimmt, ebenso kann dieses auch nach Emil Schmidt mittelst der in der Ueberschrift genannten Agentien geschehen. Das meiste was dort gesagt ist, insbesondere wegen der Reinheit der Erze, gilt auch hier. Man nimmt 30 bis 50 Grm. gepulvertes Erz, bestimmt das Gewicht desselben, röstet es gut ab, und digerirt es in einem Becherglas etwa 20 Minuten lang mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, worauf man filtrirt, den Rückstand sorgfältig auswäscht, trocknet, glüht und wägt. Der Gewichtsunterschied zwischen diesem Rückstand und dem

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. 148, S. 118.

gerösteten Erz entspricht dem Gehalt an Zinkoxyd. Ein grösserer Gehalt an Eisenoxyd ist bei dieser Methode dadurch von Nachtheil, dass dieses Oxyd sehr geneigt ist, bei der Auflösung in Ammoniak Zinkoxyd zurückzuhalten. In diesem Falle ist es vorzuziehen, das Erz vor dem Zusatze von Ammoniak mit Salzsäure aufzuschliessen, das dabei gefällte Eisenoxyd mit dem in der Säure unlöslichen Rückstand zu vereinigen und das Gewicht beider von dem Gewicht des angewandten Erzes abzuziehen. Der Unterschied ist der Gehalt des Erzes an Zinkoxyd. Bei kieselzinkerzhaltigem Galmei wird das Zinkoxyd natürlich ohne Unterschied aufgelöst, ob es an Kieselerde gebunden war oder nicht. Bei der directen Behandlung mit Ammoniak ohne vorhergegangenes Aufschliessen wird das Kieselzinkerz bei nicht zu lange fortgesetzter Digestion nur wenig angegriffen, so dass man auf diesem Wege annähernd ermitteln kann, wieviel Zinkoxyd an Kieselerde gebunden ist.

Mohr<sup>1)</sup> erhielt nach der Schmidt'schen Probe aus einem Galmei von 51,67 Proc. Zink, nach einer halbstündigen Digestion nur 27,2 bis 30 Proc., ja nach einer den ganzen Tag dauernden Digestion nur 28,3 Proc. Zink. Sie scheint daher unzuverlässig zu sein und steht jedenfalls den massanalytischen, besonders der Schaffner'schen Probe weit nach.

### 3. Vergleichung der verschiedenen Probir-Methoden.

Die nachstehende Vergleichung zeigt, dass die Methoden Resultate liefern, die sehr gut unter sich und auch ziemlich gut mit denen der gewöhnlichen Analyse übereinstimmen.

---

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. 1848, S. 117.

Nr.	Art und Beschaffenheit der Erze	Zinkgehalt, pro Ctr. nach der		
		gewöhnlichen Analyse	Massanalyse mit Schwefelnatrium	Probe durch Ausziehen mit $\text{NH}_3$ und $\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_2$
		I	II	III
1	Zinkblende von Laxey, Insel Man, fast rein . . . . .	—	66,54	66,3
2	Blende mit Schwefeleisen und Schwefelmangan . . . . .	49,38	49,78	49,5
3	Dieselbe Blende . . . . .	—	49,30	50,4
4	Blende mit kohlensauren Erden, Kalk etc. . . . .	54,93	55,25	—
5	Blende mit Spatheisenstein, kohlensaurem Kalk etc. . . . .	39,44	{ 39,33 39,56	—
6	Gerösteter Galmei mit Kieselzinkerz . . . . .	—	{ 53,61 53,71	—
7	Gerösteter Galmei, kupferhaltig . . . . .	—	{ 53,38 53,61	53,1
8	Derselbe . . . . .	—	{ 53,21 53,35	—

Die Proben I. Nr. 4 und 5 sind von C. Tookey, II. Nr. 3 und II. Nr. 8 von einem Ungenannten, die übrigen von R. Smith.

Dazu ist Folgendes zu bemerken:

Bei Nr. 2 ist die Zahl der ersten Columnne so erhalten, dass man nach der Trennung von Eisen und Mangan das Zink zuerst als Schwefelzink fällte, wieder in Säure löste, aus dieser Lösung wieder als kohlensaures Zinkoxyd fällte, und nach dem Glühen als Zinkoxyd wog.

Bei Nr. 3 wurde das Erz bei der Bestimmung der dritten Columnne zuvor mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Bei Nr. 4 ist das Zink in der ersten Columnne als Oxyd gewogen.

Bei Nr. 5 erhielt man die Zahl der ersten Columnne dadurch, dass man die ammoniakalische Lösung zur Trockne eindampfte, mit kohlensaurem Natron fällte und als Oxyd wog.

Bei Nr. 7 schied man zum Behufe der Massanalyse das Kupfer aus dem Erz, und zwar aus der heissen, ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium und darauf folgender Bestimmung des Zinks mit der Normalösung, wie gewöhnlich.

## Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen.

## Allgemeines.

In ihren allgemeinsten Umrissen betrachtet, umfasst die Gewinnung des Zinks stets zwei Stufen. Die erste Stufe der Zinkarbeit, die Röstung, besteht darin, dass man den Zinkgehalt der Erze in Oxyd verwandelt, so weit es nicht etwa von Natur als solches vorhanden. In der zweiten Stufe der Destillation wird das Oxyd des vorbereiteten und zerkleinerten Erzes durch Erhitzen mit kohlenstoffhaltigen Materialien zu metallischem Zink reducirt und dieses gesammelt. — In der Regel ist das zu verhüttende Zinkerz entweder Galmei oder Blende, da das Kieselzinkerz nur als Begleiter des ersteren in Frage kommt und das Rothzinkerz erst ganz neuerdings in Amerika aufgefunden und zur Zinkgewinnung zugezogen worden.

Beim Galmei bezweckt die Vorbereitung zunächst eine Abscheidung der mit dem Zinkoxyd verbundenen Kohlensäure und des Wassers, welche den beim chemischen Verhalten der Zinkverbindungen vorgetragenen Grundsätzen gemäss, bei der Temperatur der Zinköfen das metallische Zink wieder oxydiren würden. Wie man sieht, ist diese Röstung des Galmeis, welche nur sehr mässige Glühhitze voraussetzt, ganz dem Brennen des Kalks analog und wird auch häufig in denselben Schachtöfen vorgenommen, wie das Kalkbrennen in continuirlichem Betrieb, sei es indem man abwechselnde Schichten von Galmei und Brennstoff (am besten magere Steinkohlen und Kokes) aufgiebt und das gargebrannte Erz von unten zieht (so am Altenberg); — sei es mittelst seitlich angebrachter Feuerungen, so dass nur die Flamme durch das Erz streicht (so im südlichen Spanien). Es versteht sich von selbst, dass diese Art zu brennen lediglich bei Galmei in groben Stücken wie Kalkstein anwendbar ist, welche den nöthigen Durchgang für den Zug lassen. Das Brennen in Schachtöfen ist durch die grosse Production und Ausnutzung des Brennstoffs die vortheilhafteste. Wo man aber mit zerkleinertem Erz zu thun hat, ist man genöthigt, die Röstung in gewöhnlichen Flammöfen vorzunehmen, wo das Erz auf einer wagrechten Sohle ausgebreitet liegt, über welche die Flamme wegstreicht. Die Flammöfen sind entweder mit einer eigenen besonderen Feuerung versehen, oder so mit den Destilliröfen verbunden, dass sie mit den abgehenden Flammen derselben ohne eigenes Feuer betrieben werden. Man hat Flammöfen mit einer einzigen Sohle, aber auch mit zwei übereinanderliegenden Sohlen, so dass das Erz auf der oberen angefangen, auf der unteren garmacht wird und stets zwei Beschickungen zugleich im Ofen liegen.

Der Galmei verliert beträchtlich an Gewicht, wenigstens  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$ , oft bis die Hälfte. Ein wichtiger Nebenzweck dabei ist die Auflockerung des Erzes, welche die darauffolgende Reduction mächtig fördert.

Weit schwieriger als das Brennen des Galmei ist die Röstung der Zinkblende, wobei das Schwefelzink unter dem Einfluss der Hitze und des Sauerstoffs der Luft in Zinkoxyd unter Entwicklung von schwefliger Säure umgewandelt wird. Die Schwierigkeit liegt theils in der dichten Beschaffenheit der Blende, welche sie dem Sauerstoff schwerer zugänglich macht, theils darin, dass sich anfangs schwefelsaures Zink bildet, welches nur bei strenger Hitze zersetzt wird, theils auch in den Beimengungen, welche mit der Blende brechen. Diese Schwierigkeiten machen das Rösten der Blende kostspielig und eine vollständige Abscheidung des Schwefels ganz unmöglich. Auf den Werken der Altenberger Gesellschaft zu Borbeck und Oberhausen z. B. braucht man zum Rösten des Galmei 13 bis 15 Kilog. Kohle, der Blende 128 Kilog. Kohle, auf 100 Kilog. daraus gewonnenen Zink. Selbst bei der gelungensten Röstung bleiben noch 1 bis 2 Proc. Schwefel zurück, welche besonders darum so nachtheilig sind, weil sie bei der Destillation mit dem Eisen des Erzes Schwefeleisen bilden, welches die Destillirgefässe stark angreift. Im Allgemeinen bildet sich um so mehr schwefelsaures Zink, bei je niedrigerer Temperatur man röstet, eine gute Röstung ist also durch grossen Aufwand an Brennstoff bedingt. Die Gegenwart von anderen Schwefelmetallen, Schwefeleisen, Schwefelblei etc. vermehrt die Neigung zur Bildung von schwefelsaurem Zink; eben so hält eine Beimengung von Thon und besonders von Kalk Schwefelsäure zurück. Fördernd ist dagegen die Eigenschaft mancher Blenden, einmal entzündet fortzubrennen, oder wie bei anderen, im Feuer zu verknistern.

Aus den genannten Gründen sind zum Rösten der Blende Schachtöfen nicht geeignet, man röstet sie allgemein, möglichst gleichmässig zerkleinert in Flammöfen, wobei sie etwa  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichts verliert. In einigen wenigen Fällen bedient man sich geschlossener Muffelöfen, um die schweflige Säure zu Nebenzwecken zu verwerthen, so zur Gewinnung von schwefelsaurem Kupfer in Stadtbergen, von Schwefelsäure in Stollberg und Przibram, selbst unter Anwendung von Gebläseluft in Linz. Die Muffeln geben zu einer vollkommenen Röstung nicht die gehörige Hitze, es müssen daher die Erze, wie sie aus der Muffel kommen, immer noch in einem Flammofen nachgeröstet werden.

In Bezug auf die Reduction des Zinks aus dem gerösteten Erz, sowohl was Einrichtung der Oefen als Ausführung betrifft, sind folgende Umstände massgebend. Die Reduction des Zinks findet erst bei der Weissglühhitze statt, also bei einer Temperatur, die über seinem Siedepunkt liegt. Das Zink tritt daher bei der Reduction stets als Dampf auf. Die Reduction des Zinks kann daher nur in geschlossenen Gefässen geschehen, welche es möglich machen, den entwickelten Zinkdampf zu sammeln, zu tropfbarem Zink zu verdichten und abzuleiten. Das Zink wird daher immer auf dem Wege der Destillation gewonnen und zwar so, dass in einem gemeinschaftlichem Ofen stets eine grössere Anzahl verhältnissmässig kleinerer Destillationsgefässe aufgestellt werden, weil bei grösseren Ge-



fassen die Hitze nicht gehörig bis in die Mitte durchdringen würde. Die Abkühlung in den Vorlagen muss von der Art sein, dass zwar alles Zink, aber möglichst nur zu tropfbarem (nicht festem) Zink verdichtet wird, damit das Metall stetig und ohne Verstopfungen zu verursachen abfließt. Durch die Nothwendigkeit geschlossener Gefässe, welche hier füglich nur von feuerfestem Thon sein können, ist die Zinkgewinnung mit einem erheblichen Aufwand von Thon und von Brennstoff (fast überall Steinkohle, selten Holz oder Torf) verbunden. Die Wahl des Orts und der Destillationsmethode hängt daher zumeist von diesen beiden Factoren ab.

Als Reductionsmaterial wendet man Steinkohle an, am besten ein Gemenge von backender mit magerer Kohle oder mit Kokes. Die backende Kohle hat den Vortheil, dass sie im Beginn der Erhitzung das Erz mit empyreumatischen Stoffen einprägnirt, die die Reduction begünstigt, aber sie gefährdet auch durch ihre Eigenschaft zu backen die Lockerheit des Ganzen, daher der Zusatz von magerer Kohle im Ueberschuss und größerem Korn, etwa Haselnuss gross. Bei Kieselzinkerz, obwohl es schon an sich durch die Kohle reducirt wird, setzt man am besten 15 bis 25 Proc. Kalk zu.

Durch die Einwirkung der kohlehaltigen Zuschläge auf das Zinkoxyd entwickelt sich Kohlenoxyd, auch Kohlensäure; ferner kommen die Gase der Ofenfeuerung, welche ausserdem noch Wasserdämpfe und unverbrannte Luft enthalten, durch die porösen Wände der Destillationsgefässe einigermaassen mit der Beschickung in Berührung. Durch die Kohlensäure und den Wasserdampf kann der Zinkdampf leicht, ehe er bis zu einem gewissen Grad abgekühlt ist, wieder oxydirt werden. Es ist daher geboten, die Zinkdämpfe so rasch wie möglich abzuleiten und zu verdichten. In den Vorlagen, in welche die atmosphärische Luft Zutritt hat, kann abermals Zink verbrennen, wenn es an der richtigen Abkühlung fehlt; die Vorlagen müssen daher so gelegt werden, dass sich ihre Temperatur reguliren lässt, und dürfen nicht zu weit sein, dass sie nicht zu viel Luft fassen. Eine Absperrung der Vorlage mit Wasser, um die Luft abzuhalten, ist unthunlich, weil sie einen Druck erzeugt, unter welchem zu viel Zinkdampf durch die Wände der Gefässe, Ritzen und Sprünge verloren ginge.

Die Rückbildung von Zinkoxyd kann aus den genannten Gründen nie vermieden werden, eben so wenig als die Bildung von festem, staubförmigem Zink, letzteres besonders im Anfang der Destillation. Beide zusammen setzen sich als sogenannter „Zinkrauch“ an. An den Fugen der Vorlagen zunächst den Gefässen und an Rissen der Gefässe bemerkt man daher fast immer Flammen von brennendem Zink; man beobachtet sie, um den Gang und Schluss der Destillation so wie das etwaige Reissen der Retorte zu beurtheilen.

Die verschiedenen Methoden der Zinkgewinnung unterscheiden sich zumeist durch die Form der zur Destillation des Zinks gebrauchten feuerfesten Gefässe, durch welche wiederum die Form und Einrichtung der

Oefen bedingt ist. Bei der belgischen Methode sind es liegende Röhren und stehende Flammöfen, d. h. Flammöfen mit aufrechtem Luftzug; bei der nunmehr ausser Gebrauch gekommenen kärnthnischen Methode umgekehrt stehende Röhren in liegenden Flammöfen; bei der englischen Methode sind es Tiegel oder Häfen, bei der schlesischen viereckige schmale Kasten oder Muffeln, welche bei beiden letzteren Methoden in Oefen erhitzt werden, die ganz den Glasöfen mit Pipen (Tonnen) und Bänken analog sind. In der That sind beide Methoden aus der Anwendung der Glasöfen auf die Destillation der Zinkgewinnung hervorgegangen (der erste Versuch mit der schlesischen Methode ist 1798 von Ruberg auf den Wessola Glashütten ausgeführt worden). Sie weichen noch darin von einander ab, dass bei der englischen die Ableitung und Verdichtung des Zinks durch den Boden des Tiegels nach unten (per descensum, wie man das früher nannte), bei den schlesischen von oben durch eine Oeffnung in der Stirnwand der Muffel erfolgt. Eben so wenig wie die Glasöfen haben die englischen und die älteren schlesischen Zinköfen einen Kamin; wie dort aus den Arbeitsöffnungen, so nimmt hier die Flamme aus eigenen im Deckengewölbe angebrachten Füchsen ihren Austritt aus dem Ofen. Da wo man magere Steinkohlen als Heizmaterial verwendet, wie in Oberschlesien, hat man die Oefen ohne Kamin beibehalten, weil solche Kohlen ohnehin eine kurze Flamme geben, die sich bei Anwendung von Kaminen noch mehr verkürzt. Wo man dagegen fette Kohlen mit langer Flamme verwenden kann, wie in England und Westphalen, hat man den schlesischen Oefen Kamine gegeben. Man erreicht damit den Vortheil, manche Nebennutzungen anbringen oder es überhaupt zu besseren Ausnutzungen verwenden zu können, indem man die Flammen zwischen den Muffeln abwärts in Canäle unter der Sohle leitet (sogenannte belgisch-schlesische Oefen) auch bald kleinere, bald grössere Muffeln oder am besten Muffeln in grösserer Zahl aufstellt, als gewöhnlich. Auch sind Versuche gemacht worden, mit Oefen, worin zwei Reihen Retorten über einander stehen.

Es ist zweckmässig, bei der Beschickung eine Art von Gattirung der Erze vorzunehmen, indem man, soweit sich Gelegenheit findet, kieselgalmeihaltige und kalkhaltige Erze mischt, so dass der Kieselerdegehalt der einen vom Kalkgehalt der anderen gebunden wird, welcher letztere sonst die Thongefässe sehr angreift.

Bei der englischen und bei der gewöhnlichen schlesischen Methode tropft das Zink aus den Vorlagen, so wie es sich verdichtet, ab und wird als feste Masse, Tropfzink, erhalten, die durch Umschmelzen gereinigt werden muss.

Bei der belgischen Methode und einigen Abänderungen der schlesischen Muffelvorlagen sammelt sich das verdichtete Zink in flüssigem Zustand in kropfartigen Erweiterungen, aus denen es von Zeit zu Zeit herausgekratzt und in untergehaltenen Becken gesammelt und ohne Umschmelzen in die Blockformen gegossen werden kann.

## Die schlesische Methode.

## 1. Nach englischem Betrieb.

Die nachstehende Beschreibung der englischen Behandlung der schlesischen Methode der Zinkgewinnung auf den Hütten von Dillwyn und Comp. in Llansamlet bei Swansea verdankt der Verfasser der Güte von W. Penrose.

Man verarbeitet auf den Hütten zu Llansamlet eine silberhaltige Blende, deren Silbergehalt durch einen eingeschobenen Process zu Gute gemacht wird.

**Retorten und Vorstösse.** Die Form, Grösse und Einrichtung der Retorten ist in den Figuren, 104, 105 und 106 wiedergegeben, und Fig. 104. Fig. 105. Fig. 106.

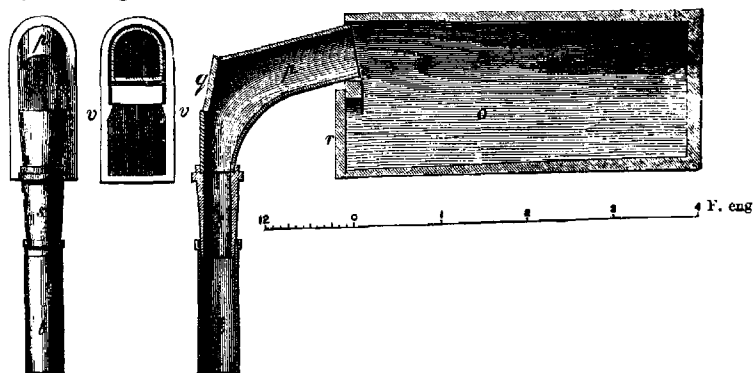


Fig. 104 im Längenschnitt, Fig. 105 im Querdurchschnitt, Fig. 106 in der Ansicht der Mündung und des Destillationsrohres. Wie man sieht, nimmt die Muffelwand *o* nach hinten, d. h. nach dem geschlossenen Ende, welches dem Feuer am meisten ausgesetzt ist, an Stärke zu. An jeder Seite der Mündung der Muffeln ist inwendig ein Vorsprung *vv*. Diese Muffeln mit ihrem Zubehör werden aus denselben Materialien und unter gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie die Häfen bei dem englischen Process hergestellt. Der Chamottzusatz wird durch ein Sieb mit 20 Maschen auf den □" geschlagen; die daraus bereitete Masse mehrere Stunden durchgearbeitet und einige Tage liegen gelassen. Die Formen und die beim erforderlichen Werkzeuge sind in Fig. 107 bis Fig. 113 (a. f. S.) abgebildet. Fig. 107 ist der seitliche Aufriss, Fig. 108 ein Grundriss der eigentlichen Retortenform. Sie ist der Länge wie der Quere nach in zwei Hälften getheilt, und besteht mithin aus 4 Theilen; diese werden mittelst

Zapfen und entsprechenden Löchern zusammengefügt, jene mittelst umgelegter mit Flanschen und Schrauben versehenen Reifen zusammengehalten. Der untere Theil der einen Längshälfte steht auf einem viereckigen Bretterboden, *b* Fig. 107, auf; der sie nach unten schliesst und zum Formen der

Fig. 107.

Fig. 108.

Fig. 110.

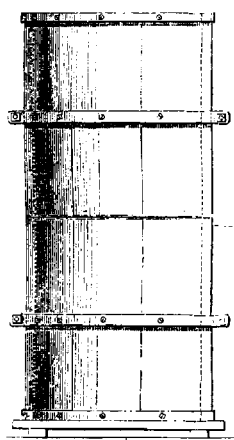
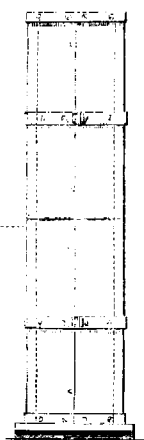
*a* Fig. 109.

Fig. 111.

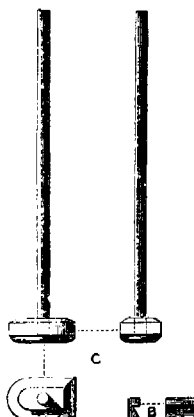
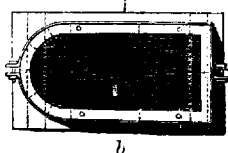
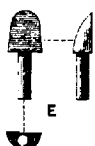


Fig. 112.

Fig. 113.

*b*

Rückwand dient. Fig. 110 bis 113 sind die beim Formen gebrauchten verschiedenen Werkzeuge von Holz. Man verfährt nun beim Formen der Muffel, wie folgt: Man stellt zunächst die Bodenhälfte der Muffel aufrecht vor sich auf den Bretterboden wie in Fig. 107 *b*, feuchtet die innere Fläche an, stäubt sie mit Chamotte aus, um das Anhängen zu verhindern, legt einen Klumpen Thonmasse ein, und breitet sie mit dem Stößel, Fig. 110 *C*, zu dem Boden aus; alsdann baut man die Wand mit länglich runden, gerollten Stücken Thonmasse ringsum allmähig und zwar Anfangs im Rauhen auf. Erst wenn man so den Rand der ersten Formhälfte erreicht hat, arbeitet man die innere Fläche sauber nach und ebnet sie. Alsdann setzt man die zweite (obere) Hälfte der Form auf und baut die Seitenwand weiter, wie vorher. Man formt nun mit dem kleinen Model, Fig. 110 *B*, ein Stück Thonmasse, welches dann entzweigeschnitten die beiden Vorsprünge der Muffel bildet, und setzt auch diese an. Nach Verlauf von drei Tagen hat die Muffel soweit angezogen, dass man die vier Formtheile entfernen und die noch feuchte Muffel auf dem Bretterboden zum Austrocknen bei Seite setzen kann, welches 10 bis 12 Wochen erfordert. Das Gewicht der

trockenen Muffel beträgt  $1\frac{3}{4}$  Ctr. Die Muffeln können eben so wenig wie Glashäfen, wenn eine Auswechslung während der Destillation nöthig ist, kalt eingesetzt werden. Sie müssen vielmehr zuvor angewärmt, d. h. glühend gemacht werden. Dies geschieht in einem Temperofen, dessen Einrichtung aus Fig. 114 bis 117 deutlich wird. Die Feuerung ist über-

Fig. 114.

Fig. 115.

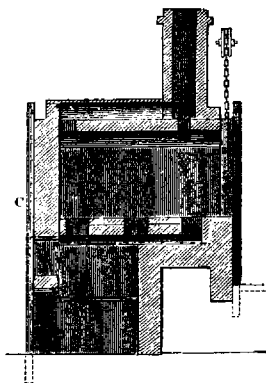


Fig. 116.

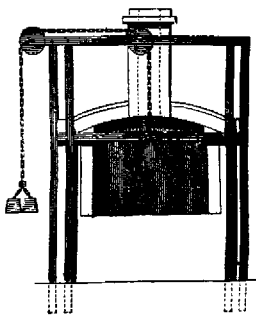
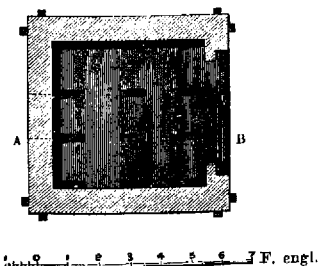
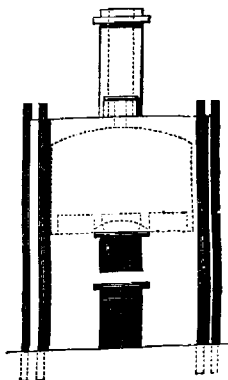


Fig. 117.



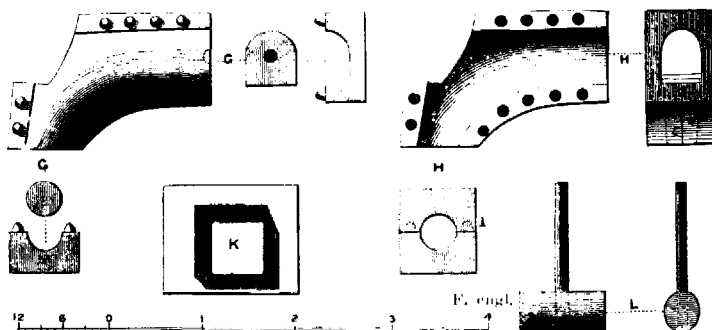
wölbt und steht durch zwölf Oeffnungen über diesem Gewölbe mit dem Glühraum in Verbindung, worin die anzuwärmenden Retorten aufgestellt sind. Dieser Glühraum ist mittelst einer eisernen mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Thür verschliessbar, die sich an Gegengewichten über Rollen bewegt. — Die Dauer der Retorten im Destillirofen ist sehr von dem Hitzgrade abhängig, den sie auszuhalten haben; man kann für die heissesten Ofentheilen 7 Wochen und für die weniger heissen 10 und 12 Wochen rechnen.

**Vorlagen und Vorstösse.** In die vordere Wand jeder einzelnen Retorte mündet und zwar von oben ein knieförmig gebogenes Rohr ein, in Form und Einrichtung der Fig. 104 bis 106. An dem Scheitel der

Biegung  $p$  dieses Rohrs ist eine für gewöhnlich mit einer flachen, aufgekitteten Thonplatte  $q$  verschlossene Oeffnung angebracht. Man verfertigt diese Vorstösse aus einer Mischung von zwei Masstheilen gemahlenen Brocken von feuerfestem Stein und ein Masstheil frischem Pfeifenthon in Gypsformen von der Einrichtung Fig. 118 u. 119. Man legt den Thon zu-

Fig. 118.

Fig. 119.



erst mit dem Schwamm in jede Formhälfte besonders ein, worauf man die Formhälften zusammenfügt (was durch die Warzen und correspondirenden Vertiefungen der Formflantschen eben so leicht, wie genau geschehen kann) und arbeitet die Fugen mit dem Schwamm nach. Die Thonplatte zum Verschiessen der Oeffnungen in den Vorlagen wird mittelst des Hammers in den Eisenrahmen  $K$ , Fig. 118, geschlagen. An das untere Ende der thönernen Vorlage wird ein gusseisernes Rohr  $s$  und an dieses wiederum ein eisenblechernes Rohrstück  $t$ , Fig. 104, angestossen.

**Der Muffelofen.** Der Ofen, worin aus den beschriebenen Muffeln das Zink destillirt wird, Fig. 120 bis 125 ist viereckig, der Höhe nach in zwei Abtheilungen durch die Sohle oder Bänke getheilt, auf welcher die Muffeln bei der Destillation stehen. Diese sind in zwei Reihen an zwei gegenüberstehenden Seiten des Ofens, aufgestellt; zwischen beiden Reihen hat die Sohle einen lang gestreckten Einschnitt, in dessen Vertiefung sich die sehr lang gestreckte Feuerung befindet. Sie stösst mit dem einen Ende an die dritte Seite des Ofens, von welcher aus geschürt wird; an der vierten gegenüberstehenden Seite endlich ist der Kamin. Der Destillationsraum, worin die Muffeln sich befinden, ist oben mit einem flachen Gewölbe  $c$ , Fig. 120, überspannt. An den beiden gegenüberstehenden mit Retorten besetzten Seiten des Ofens bildet die Ofenwand je sechs überwölbte Nischen, deren Gewölbe  $i, i$  bis ins Deckengewölbe zurückreichen und auf den Zwischenmauern der Pfeiler  $h, h$  aufrufen. Jeder dieser Nischen, in welcher je zwei Retorten kommen, entsprechen die unter der Hüttensohle befindlichen Abtheilungen  $a, a$  mit breiteren Pfeilern oder Zwischenwänden, auf welchen die Eisenplatte  $l$  aufgelagert ist; diese hat jedoch weniger Breite, als die Nischen Tiefe (Fig. 121), so dass nach hinten ein Zwischenraum freibleibt, durch welchen

Fig. 120.

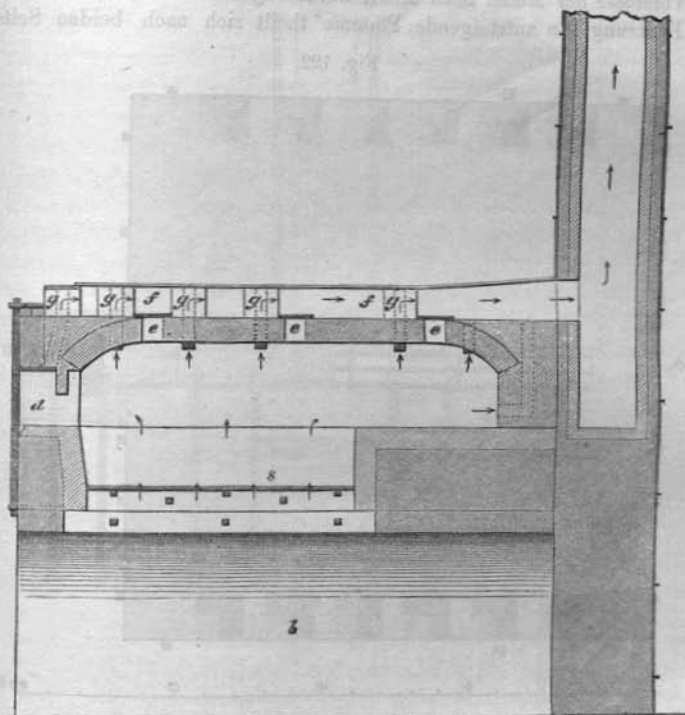
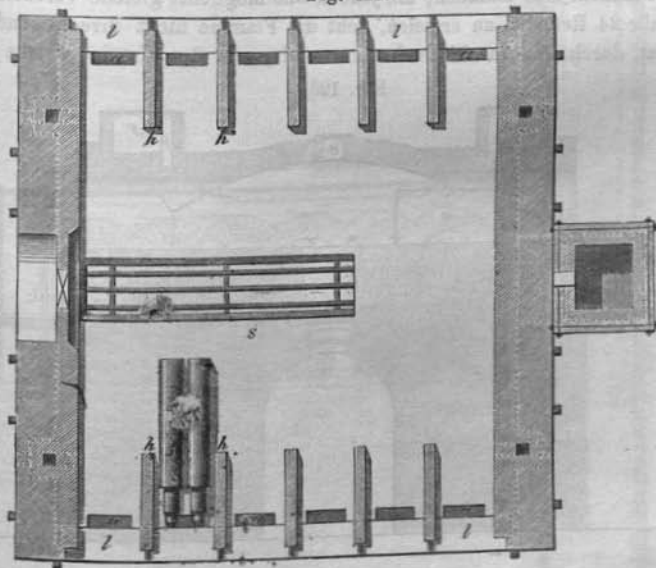
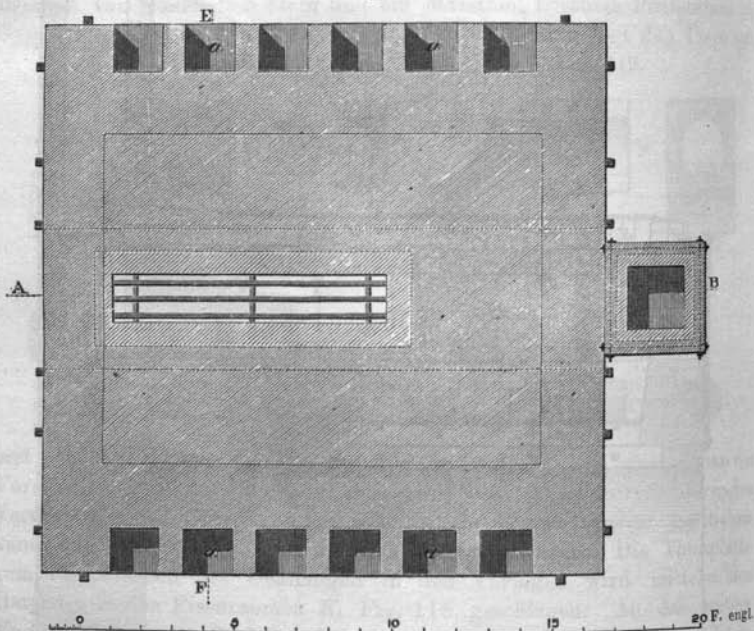


Fig. 121.



die Vorstösse der Muffel nach unten hindurchgehen. Die von dem Rost der Feuerung *nn* aufsteigende Flamme theilt sich nach beiden Seiten,

Fig. 122.



wo die Muffeln sich befinden; um jedoch eine möglichst gleiche Vertheilung über alle 24 Retorten zu erzielen, geht die Flamme nicht direct, sondern indirect, durch eine Anzahl Föchse *eee* und *gg* in den Kamin, welche mit

Fig. 123.

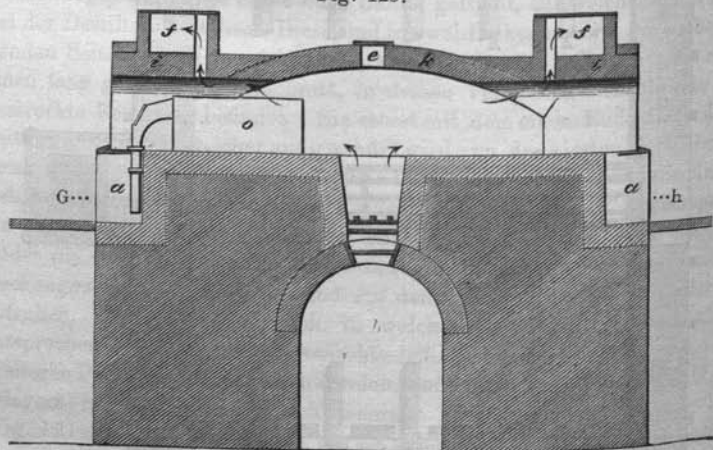




Fig. 124.

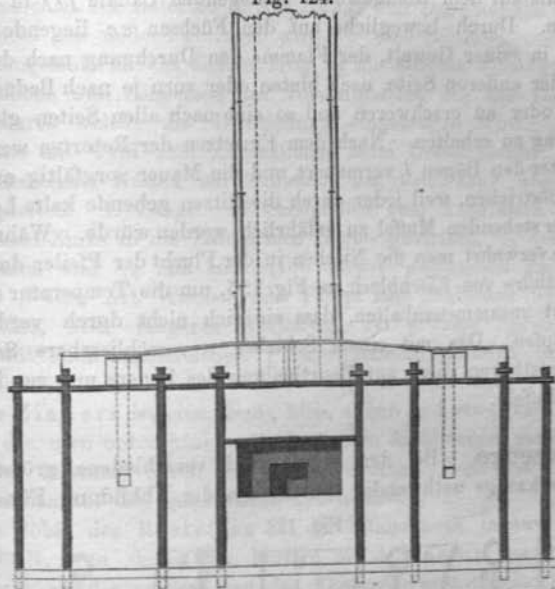
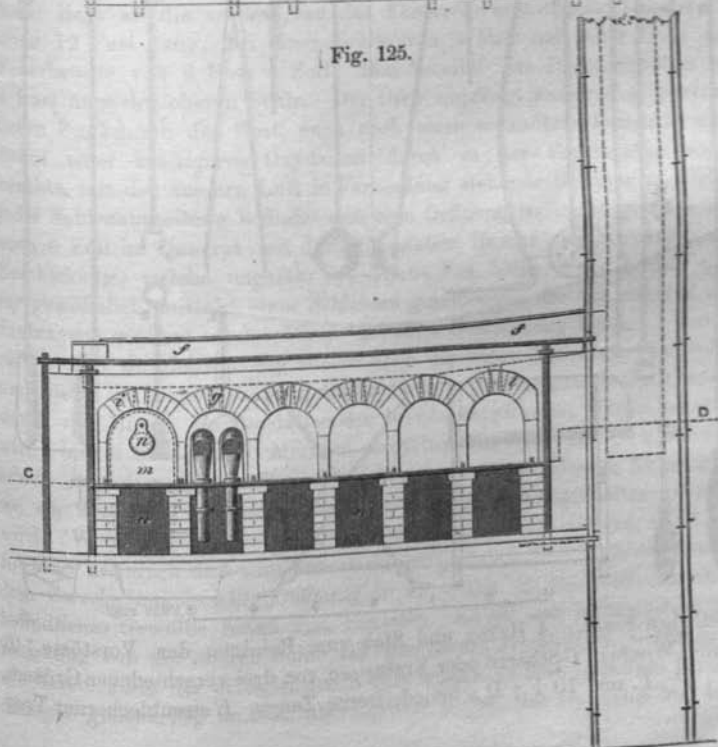


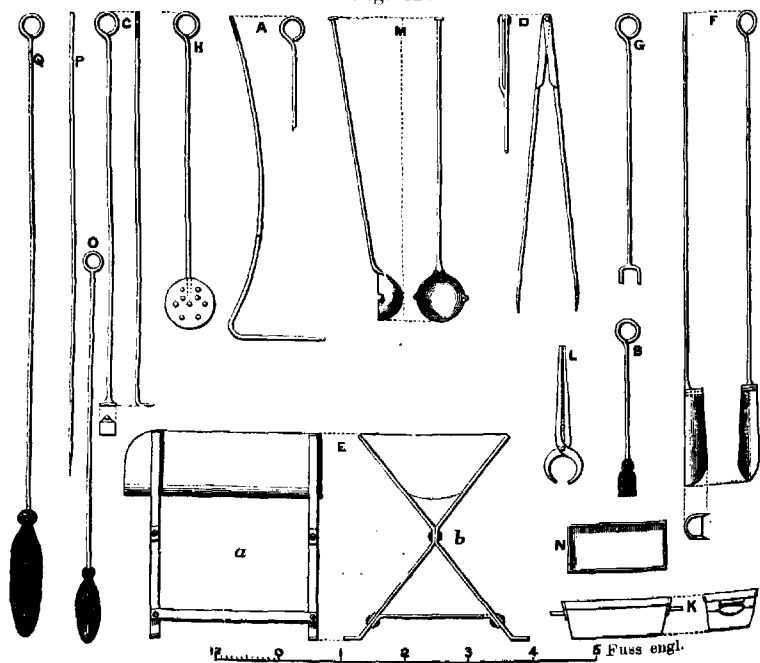
Fig. 125.



ihm durch die auf dem Ofengewölbe aufliegenden Canäle *fff* in Verbindung stehen. Durch bewegliche auf den Füchsen *ee* liegende Platten hat man es in seiner Gewalt, der Flamme den Durchgang nach der einen oder nach der anderen Seite, nach hinten oder vorn je nach Bedürfniss zu erleichtern oder zu erschweren und so eine nach allen Seiten gleichmässige Wirkung zu erhalten. Nach dem Einsetzen der Retorten werden die Nischen unter den Bögen *i* vermauert und die Mauer sorgfältig und dicht mit Thon bestrichen, weil jeder durch die Ritzen gehende kalte Luftstrom der dahinterstehenden Muffel zu gefährlich werden würde. Während der Destillation verwahrt man die Nischen in der Flucht der Pfeiler durch eine Art Vorsatzthüre von Eisenblech, *m* Fig. 125, um die Temperatur der Vorlagen soweit zusammenzuhalten, dass sie sich nicht durch verdichteten Zink verstopfen. Das mit einem Schieber *n* verschliessbare Schauloch dieser Vorsatzthüren dient zur Beurtheilung des Feuers und zur Besichtigung der Muffeln.

**Werkzeuge.** Bei der Arbeit sind verschiedene grössere und kleinere Werkzeuge nothwendig von der aus der Abbildung Fig. 126 er-

Fig. 126.



sichtlichen Form. *A* Haken und Stab zum Reinigen der Vorstösse. *B* kleine Wischer. *C* Scharre oder Kratzseisen von drei verschiedenen Grössen, 6 F., 5  $\frac{1}{2}$  F. und 10 F.; *D* schmiedeeiserne Zange. *E* eisenblecherner Trog

zum Beschicken der Retorten in Ansicht (*a*) und Durchschnitt (*b*), der von einer Muffel zur andern getragen wird. *F* eine Schaufel, womit man das Beschickungsmaterial aus diesem Trog in die Muffeln einträgt. *G* Gabel zum Abheben und Aufsetzen der Vorstellplatten vor die Oeffnung der Muffel, durch welche die Beschickung eingetragen wird. *H* gelochte Eisenplatte mit Griff zum Abschäumen beim Umschmelzen des Zinks. *K* eisenblecherner Kasten zur Aufnahme der vom Zink abgeschäumten Unreinigkeiten. *L* Zange. *M* Schöpflöffel zum Ausgiessen des umgeschmolzenen Zinks in die Zainformen *N* von Gusseisen,  $\frac{1}{2}$  Zoll stark in den Wänden und  $\frac{3}{4}$  Zoll tief. (Die daraus gegossenen Zaine wiegen 30 Pfd.) *O* eine Art Wischer oder Pfropf zum Schliessen der Vorstösse; *Q* ähnliches, aber längeres Werkzeug, um etwaige Sprünge in den Muffeln mit Thon zuzustreichen. *P* zugespitzte Eisenstange zum Reinigen der Muffel.

Das Zinkerz ist eine eisen-, blei-, silber- und etwas kadmiumhaltige Blende, die man unter hochkantig laufenden Mühlsteinen mahlt und zum Behuf der Röstung durch ein um seine Achse drehbares Cylindersieb (225 Maschen auf den Quadratzoll) gehen lässt.

Die Sohle des Röstofens ist der Länge nach in zwei Abtheilungen getheilt, von denen die hintere an den Kamin stossende 5 Zoll höher liegt als die vordere, an das Feuerrohr anstossende; jene ist 15, diese 12 Fuss lang, bei einer Breite von 9 Fuss und einer Höhe der Feuerbrücke von 2 Fuss 4 Zoll. Der Scheitel des Deckengewölbes ist 3 Fuss über der oberen Sohle. Der Ofen empfängt ausser dem gewöhnlichen Zug durch den Rost, auch noch einen secundären Luftstrom zum Behuf einer kräftigeren Oxydation durch in der Feuerbrücke angebrachte, mit der äussern Luft in Verbindung stehende Oeffnungen. Ueber jeder Sohlenabtheilung befindet sich eine Oeffnung im Deckengewölbe von etwa 6 Zoll im Quadrat mit daraufgesetztem Rumpf zum Einbringen der Beschickung, welche ungefähr  $\frac{1}{2}$  Tonne Erz hält. Diese Löcher sind für gewöhnlich mittelst eines Schiebers geschlossen, der nur während des Eintragens geöffnet wird. Die jedesmalige Beschickung beträgt 1 Tonne, man breitet sie gleichmässig zuerst über die obere Abtheilung der Sohle und röstet sie bei der dunklen Rothglühhitze (welche grossentheils schon durch die, durch die Oxydation der Blende entwickelte, Wärme erhalten wird), indem man alle 10 Minuten sorgfältig umrührt. Nach 11 Stunden schafft man diese Beschickung auf die zweite tiefer gelegene Abtheilung, wo sie weitere 11 Stunden aber bei der hellen Rothglühhitze geröstet wird. Wenn die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört, so ist die Röstung beendet, und man krückt die gargeröstete Blende durch eine zu dem Zwecke angebrachte Oeffnung in der Sohle in ein unter dem Ofen befindliches Gewölbe hinab zum Erkalten. So oft eine halbgeröstete Beschickung von der oberen Sohle auf die untere geschafft ist, ersetzt man die Beschickung der ersteren durch eine frische, so dass stets zwei Beschickungen gleichzeitig im Ofen übereinander liegen, eine im ersten und eine

im letzten Stadium der Röstung. Um den Gewichtsverlust der Blende beim Rösten festzustellen, hat man das Gewicht der Beschickung vor und nach der Operation im Röstofen einen ganzen Monat lang bestimmt, und mit dem entsprechenden Gehalt an Zink verglichen. Es ergab sich im Durchschnitt von 32 Tagen ein Gewichtsverlust der Blende beim Rösten von 19,5 Proc. Da nun die rohe Blende 37 Proc. Zink enthielt, so sollte dieser Gehalt (vollkommene Umwandlung des  $\text{ZnS}$  in  $\text{ZnO}$  und Unveränderlichkeit der Gangart im Feuer vorausgesetzt) bei der gerösteten Blende 46,1 Proc. betragen; er betrug in Wirklichkeit nur 43,4 Proc.; es findet mithin danach bei dem Röstprocess ein Abgang von 2,7 Proc. Zink statt. Dieser Verlust erklärt sich daraus, dass durch die Ofengase stets Erzstaub und Zinkrauch fortgeführt wird, welcher letztere aus den Verbindungen der Schwefelsäure, des Schwefels und des Sauerstoffs mit Zink, Blei und Eisen etc. besteht. Das Gewicht dieses Gestübbes, welches man in besonderen Kammern sammelt, durch welche jene Gase auf ihrem Wege nach dem Kamin streichen, deckt übrigens nur  $\frac{1}{2}$  Proc. von jenem Abgang, so dass schliesslich immer noch 2 Proc. definitiv zu Verlust gehen.

Die bis dahin beschriebene ziemlich umständliche Behandlung und Zerkleinerung des Erzes beim Rösten würde durch die blosse Zinkgewinnung sicherlich nicht lohnen, und ist in der That ihrer wahren Bedeutung nach nur eine gleichzeitige Vorarbeit für die Entsilberung der Blende, welche zwischen der Röstung und Destillation erfolgt. — Bei diesem schlesischen Process werden zuweilen Röstöfen mit zwei als zwei Stockwerke übereinanderliegenden Sohlen angewendet, die man mit dem abgängigen Feuer aus dem Destillirofen heizt.

Die Destillation. Nach der Entsilberung der gerösteten Blende und Trocknung des gerösteten Rückstandes schreitet man zur Beschickung der Muffeln. Die Beschickung für 24 Muffeln besteht aus 1568 Pfund Entsilberungsrückstand, 150 Pfund Gekrätz vom vorhergehenden Schmelzen, dann 5 Ctr. backende Steinkohlen und 2 Ctr. Kokeabgänge (Cinders) aus dem Aschenfall der Oefen, alles gut gemengt. Würde diese Beschickung gleichmässig in alle Muffeln vertheilt, so erhielte jede (Kohle abgerechnet) 71 Pfund Mischung. Man pflegt jedoch im Gegentheil aus nahe liegenden Gründen die Muffel an den heissesten Stellen des Ofens stärker, die übrigen in den kälteren Theilen schwächer, und im Allgemeinen jede Muffel so zu beschicken, dass sie in 24 Stunden abgetrieben sein kann. Es ist am besten, die Vertheilung dem Ermessen der Arbeiter zu überlassen, welche den Gang des Ofens und seine Veränderungen am besten kennen.

Die Arbeit beginnt um 6 Uhr früh Morgens mit dem Entleeren der abgetriebenen Muffeln, und zwar in der Art, dass man zunächst die Voratzplatte unter dem Vorstoss löst und durch die freie Oeffnung den Inhalt der Retorte mit Hülfe einer Kratze in einen untergesetzten Schubkarren entfernt, worauf man den Vorstoss durch die Oeffnung an der Kniebeuge derselben von etwa anhängendem Zink reinigt, welches man in

den Ofen hinabstösst. Ist die Muffel auf diese Weise gehörig und sorgfältig von den Rückständen der vorigen Destillation gereinigt, so trägt man sofort aus dem bereit stehenden Trog, Fig. 126 *a* Seite 524, und der Schaufel *F* frische Beschickung ein, und schliesst die Oeffnung durch Einsetzen der Vorstellplatte mit frischem Thon. Es sind für diese Arbeit des Entleerens jederzeit zwei Mann erforderlich, welche regelmässig von Nische zu Nische vorschreitend, ein Muffelpaar nach dem andern vornehmen, wozu sie 3 bis 4 Stunden brauchen.

Jedesmal vor dem Umleeren der Retorte lässt man durch langsames Schüren den Ofen auf einen gewissen Grad abkühlen, sobald aber die frische Beschickung eingetragen und die Retorten geschlossen sind, verstärkt man das Feuer aufs Neue, so dass der Ofen gegen 4 Uhr Nachmittags wieder auf die Weissglühhitze kommt. Etwa 1 Stunde vor diesem Zeitpunkt beginnt etwas Zink überzugchen, und 1 Stunde nach demselben kommt die Destillation in lebhaften Gang, welchen sie die Nacht durch beibehält, bis etwa 4 Uhr Morgens, worauf sie sich allmählig verlangsamt, und um 6 Uhr, also 24 Stunden nach der Beschickung, zu Ende geht. Das zuerst Uebergehende ist Kohlenoxyd mit etwas Feuchtigkeit und Zink, halb im metallischen und halb im oxydirten Zustande (Zinkstaub), welche letztere beiden mehr und mehr an Menge zunehmen, bis mit steigender Temperatur der Vorlage allmählig tropfbares Zink erscheint und die Destillation in eigentlichen Gang kommt. Sobald die Retorten gehörig beschickt und die Zugänge geschlossen sind, ist ein Mann zur Bedienung des Ofens vollständig hinreichend. Er hat sein Augenmerk zunächst auf die Erhaltung einer hohen und gleichmässigen Hitze zu richten, dann aber auch die Vorlagen aufmerksam zu überwachen: denn werden sie zu heiss, so fängt das Zink an sich zu entzünden, und müssen die Vorstellthüren weggenommen werden, bis sie wieder hinreichend abgekühlt sind; haben sie durch irgend einen Zufall zuviel Wärme verloren, so erstarrt das Zink darin und bedroht sie mit Verstopfungen, und man muss mit dem glühend gemachten Eisen, Fig. 126, Luft schaffen. Der Fall zu starker Abkühlung der Vorlagen tritt jedoch selten und nur dann ein, wenn (durch Verstopfung der nach dem Kamin gehenden Fuchse etc.) der Ofen überhaupt zu kalt geht.

Wenn die Muffeln Risse bekommen, so dass Zink daraus entweicht, was man durch die Thür der Feuerung am besten sehen kann, so steigt ein Mann auf das Deckengewölbe des Ofens und führt einen in aufgeweichten Thon eingetauchten Wischer *Q*, Fig. 126, durch die Oeffnungen *e*, Fig. 123, ein, um den Riss zu verstreichen. Dieser Zwischenfall ereignet sich in der Regel mehrmals in derselben Nacht und ist eine Hauptquelle des Verlustes an Zink, indem er zuweilen bis zu 15 Proc. steigen kann.

Eine weitere Sache von Wichtigkeit ist, wie oben angedeutet, das Offenhalten der verschiedenen nach dem Kamin führenden Fuchse, denn, sobald sie sich verlegen, so nimmt der Zug und mit dem Zug die Hitze

der betreffenden Stelle in dem Ofen ab, es bleibt in Folge unvollständiger Destillation Zink in dem Erz der Muffel zurück.

**Umschmelzen des Zinks.** Zu dem Zeitpunkt, wo alle Retorten frisch beschickt und geschlossen sind, und ehe die Destillation der frischen Beschickung in Gang kommt, hat man Zeit, das rohe Zink der vorigen Destillation zu sammeln und in einem eisernen Kessel *a*, Fig. 127 u. 128

Fig. 127.

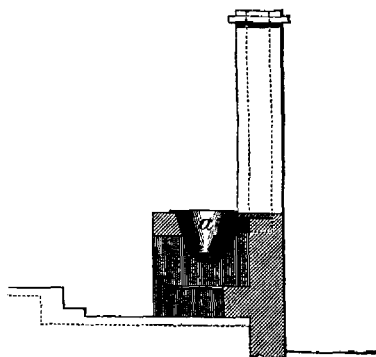
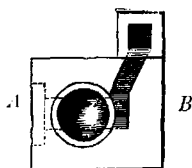


Fig. 128.



umzuschmelzen, welcher etwa 8 Ctr. fasst. Nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden ist das Metall vollständig im Fluss und hat sich die Unreinigkeit, welche hauptsächlich aus Zinkoxyd mit etwas metallischem Zink besteht, an der Oberfläche ausgeschieden; es wird mit dem Abschäumer *H*, Fig. 126, abgenommen und als Gekrätz der nächsten Beschickung der Muffeln zugefügt. Das abgeschäumte Metall ist von den gewöhnlichen Unreinigkeiten soweit befreit, enthält aber noch 2 bis 3 Proc. Blei, welche beseitigt werden müssen, wenn das Zink anders verkäuflich sein soll. Es kann dies bis zum gewissen Grade auf folgende Weise geschehen. Lässt man das Zink nämlich bis ganz nahe zu seinem Schmelzpunkt abkühlen und so eine Zeit lang ruhig stehen, so scheidet sich das Blei aus und setzt sich an dem Boden des Kessels ab, so dass es fast ganz in die letzten Zinkblöcke kommt. Diese letzten bleihaltigen Blöcke werden daher ausgehalten und zum Behufe einer gleichen Behandlung nochmals für sich umgeschmolzen.

**Ausbeute und Verbrauch.** Die Krätze und Abgänge, welche bei jeder vorhergehenden Destillation abfallen und bei der nächsten wieder zu gute gemacht werden, können als ein bloss durchlaufender Posten bei der Berechnung der Ausbeute füglich ausser Ansatz gelassen werden. Man hat daher lediglich mit der eigentlichen Beschickung an gerösteter Blende zu thun. Nach dem einmonatlichen Durchschnitt wurden täglich 1568 Pfund davon destillirt und lieferten eine Ausbeute von 566 Pfund Zink, entsprechend 36,1 Proc. Da nun der probemässige Gehalt jener

Blende 43,4 Proc. beträgt, so sind mithin 7,3 Proc. Zink der gerösteten Blende, oder 16,8 Proc. ihres Zinkgehaltes zu Verlust gegangen. Zu diesem Verlust kommen noch die oben für die Röstung berechneten  $11\frac{1}{2}$  Proc., so dass sein Gesamtbetrag sich nahezu auf 9 Proc. beziehungsweise auf mehr als 18 Proc. beläuft. Der grösste Theil dieses Verlustes kommt auf Rechnung desjenigen Zinks, welches in Folge der ungleichen Vertheilung der Hitze in den Rückständen der Muffeln zurückbleibt; denn man weiss, dass bei dem Entleeren der Retorten der zuerst herausgenommene Theil des Rückstandes bei den Vorlagen, also an den kältesten Theilen der Muffel, einen sehr erheblichen Gehalt an Zink besitzt, der allerdings nach dem entgegengesetzten Ende der Muffel zu mehr und mehr bis zur völligen Erschöpfung der Blende abnimmt.

Der Verbrauch an Brennstoff in 24 Stunden wird auf 5 Ctr. engl. Mischungs- oder Reductionskohlen und  $52\frac{1}{2}$  Ctr. Feuerungskohle angeschlagen; davon sind 28 Ctr. backende und der Rest anthracitartige Kohlen. Es berechnet sich daher im Ganzen ein Verbrauch von  $11\frac{1}{2}$  Ctr. auf 1 Ctr. Zink. Wie die Erfahrung lehrt, ist die zur Destillation erforderliche Temperatur, oder, was dasselbe ist, der dazu erforderliche Aufwand an Brennstoff, absolut genommen um so niedriger, je reichhaltiger die Erze. Andererseits beträgt der Arbeitslohn per Centner Zink natürlich um so weniger, je grösser die Production.

Auf der in Rede stehenden Hütte betragen die Löhne 2 sh. 8 d. ( $27\frac{1}{2}$  Sgr.) p. Ctr. und würden natürlicher Weise, wenn die Production 10 statt 5 Ctr. wäre, nur die Hälfte ausmachen. Aus allen genannten Ursachen zusammengenommen, nehmen daher die Herstellungskosten in starkem Schritt mit der Reichhaltigkeit des Materials an Zink ab.

Die Campagne des Zinkofens ist in der Regel 13 Monate, nach dieser Zeit lässt man das Feuer ausgehen, um die Ausbesserung vorzunehmen, wobei man den Ofen stets durchaus mit neuen Muffeln besetzt. Die frischen Muffeln werden für das erste Mal nur mit einer sehr schwachen Beschickung versehen, deren Zinkgehalt fast ganz von den Wänden absorbiert wird. Erst am 7ten Tage empfangen sie die volle Beschickung und geben die volle Ausbeute. — Alle 4 Jahre bedarf der Ofen eine gründliche Reparatur und muss vom Rost aus niedergerissen und neu aufgebaut werden.

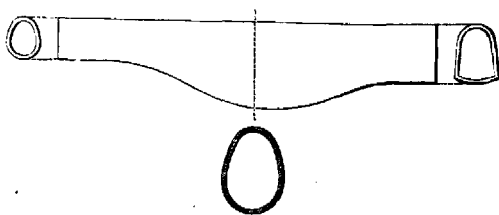
## 2. Schlesische Methode in Deutschland und Verbesserungen derselben.

Die **Ausübung** der schlesischen Methode in Deutschland weicht in manchen Stücken von der Art ab, wie man sie in England betreibt.

Was die Muffeln betrifft, so zieht man es in Schlesien vor, sie aus freier Hand zu fertigen, weil man die aus Formen gemachten Muffeln weniger

ger haltbar, insbesondere da zum Reissen geneigt gefunden haben will, wo die einzelnen Thonwülste aufeinander gesetzt sind. Dieser Fehler, wo er vorkommt, liegt natürlich nicht in der Anwendung von Formen an sich, sondern nur in der schlechten Ausführung der Arbeit, denn es ist nicht abzusehen, warum nicht eine vollkommene Bindung stattfinden soll, wenn man nach der Regel verfährt, und die zu verbindenden Flächen der Thonstärke anfrischt und aufräut. Beim Formen aus der Hand beginnt der Arbeiter damit, dass er einen massiven Körper etwas stärker als den Boden herstellt und aushöhlt, so dass ein Anfang zu den Wänden der Muffel entsteht. Auf diese Anfänge der Wand baut er nun die Länge der Muffel weiter, indem er zu dem Ende aus wohlgeschlagener Thonmasse Platten von der erforderlichen Dicke formt, daraus Stücke von entsprechender Grösse schneidet und beim Aufsetzen für eine richtige haltbare Verbindung der Fugen sorgt. In der Weise kann man jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze fortfahren, weil sonst der noch weiche untere Theil unter der Last des oberen Theils nachgeben würde, um daher dem erstern mehr Tragkraft zu geben, lässt man ihn einige Tage abtrocknen, aber so, dass man die Ränder während dessen mit feuchten Tüchern bedeckt, um sie bindend zu erhalten. Zuletzt ebnet und bessert man die Muffel nach durch Schlagen mit einem hölzernen Hammer von Innen, indem man aussen ein starkes Brett anlegt, ehe sie zum vollständigen Austrocknen hingestellt wird. Eine Muffel braucht 15 Tage, ehe sie zum Gebrauche fertig wird. — In Schlesien arbeitet man bald mit grösseren bald mit kleineren Muffeln, in der Regel giebt man ihnen bei einer lichten Weite von 6 Zoll eine Höhe, die sich nach dem Stehen des Thons im Feuer richtet, von 18 bis 20 Zoll im Mittel und eine Länge von etwa 5 Fuss. Die Muffeln, die an den Enden der Reihe zu stehen kommen, sind jedoch immer länger als die in der Mitte. In Stolberg bei Aachen sind die Vorlagen von der Form Fig. 129, etwa 2 Fuss lang, gebräuchlich, welche ebenso, wie die oben be-

Fig. 129.



beschriebenen knieförmigen in die Stirnwand der Muffel mit dem einen Ende eingesetzt werden. An das entgegengesetzte Ende befestigt man ein Gefäss von Eisenblech, ungefähr von der Form, wie sie bei der belgischen Methode gebraucht werden.

Auch die eisernen Kessel zum Umschmelzen des Tropfzinks, welche so stark angegriffen werden, dass sie schon nach 3 bis 4 Wochen unter entsprechender Verunreinigung des Zinks durchfressen sind, hat man vielfach durch Kessel aus feuerfestem Thon mit Vortheil ersetzt.

Die Campagne der schlesischen Oefen wechselt von etwa 20 Monaten bis auf 1, 1 $\frac{1}{2}$  selbst nahezu 2 Jahren.



Auf den schlesischen Hütten beim Betrieb mit magerer Steinkohle ist die übliche Zahl von Muffeln für einen Ofen in der Regel nicht über 20 Stück. Auf den neuerbauten Silesia-Hütten hat man Oefen mit steigender Zahl von Muffeln bis zu 30 Stück versucht und folgende Ergebnisse erhalten:

Anzahl der Muffeln in einem Ofen.	Verarbeitetes Erz. Quintal.	Verbrauch an magerer Steinkohle. Quintal.	Ausbringen an Zink. Quintal.	Ausbringen an Zink in Proc.	Verbrauch an Kohle auf 1 Quint. Zink.
20 Stück	53,55	138,70	10,30	19,23	13,42
24 „	60,70	152,00	10,85	17,49	14,00
30 „	67,83	178,60	11,48	16,89	15,55

Danach nimmt zwar die absolute Production an Zink über 20 Muffeln hinaus zu, aber die relative bei steigendem Brennstoffverbrauch ab. Eine Vermehrung der Muffeln über 20 ist daher bei dem Betrieb mit magerer Kohle, wie er in Schlesien statthat, nicht rathsam.

Anders bei dem Betriebe mit fetter Steinkohle von langer Flamme, wie aus folgender Zusammenstellung von Thum in Bezug auf den Betrieb der schlesischen Oefen in Vieille Montagne im Durchschnitt von 1 Betriebstag hervorgeht.

Nro.	Beschickung.		Ausbringen an Zink		Brennstoff-Verbrauch.
	Galmei.	Reductions-kohle.	absolut.	in Procenten.	
	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.		Kilogr.
1.	686	175	272	36,65	1903
2.	580	150	227	39,20	1808
3.	780	200	312	40,00	2047
4.	920	230	349	38,00	2143

Nro.	Verbrauch auf 100 Kilogr. Zink an			
	Muffeln.	Vorlagen.	Arbeitslohn.	Steinkohle.
	Stück.	Stück.	Francs.	Kilogr.
1.	0,35	2,3	—	6,99
2.	0,40	2,0	4,98	7,96
3.	0,37	2,3	3,62	6,56
4.	0,41	2,4	3,26	6,14

Nr. 1 ist der tägliche Verbrauch im Mittel aus dem Betriebe vom Juli 1857; Nr. 2 ebenso bei einem Ofen mit 24; Nr. 3 ebenso mit 32 kleineren, und Nr. 4 mit 32 grösseren Retorten.

Als durchschnittliche Gestehungskosten von 100 Kilogramm Zink berechnet sich:

Arbeitslohn . . . . .	4,16 Frcs.
Kohle (9,6 Francs die 1000 Kilogr.)	7,33 „
Muffeln . . . . .	0,62 „
Sonstiges feuerfestes Material . .	0,50 „
Guss- und Schmiedeeisen . . . .	0,05 „

Zusammen: 12,66 Frcs.

Wie man sieht, ist sowohl der Brennstoffverbrauch als auch der Arbeitslohn zu Gunsten der grossen Oefen. Nach jener Zusammenstellung ergibt sich bei den grossen Oefen der Vieille Montagne (im Gegensatze zu den Erfahrungen bei den gewöhnlichen schlesischen Oefen, vergl. S. 524) ein Vortheil der grösseren Oefen gegen die kleineren, sowohl hinsichtlich des Brennstoffvortheils als auch des Arbeitslohns. Der Grund davon liegt darin, dass die Oefen, auf welche sich die Thum'schen Daten beziehen, nach der im Eingang dieses Abschnittes erwähnten sogenannten belgisch-schlesischen Art construirt sind. Diese Construction ist zunächst auf den Hütten der Altenberger Gesellschaft in Belgien und Westphalen, nachher auf den Stollberger und anderen Hütten eingeführt worden. Bei diesen belgisch-schlesischen Oefen geht beiden Längsseiten entlang unter jeder Reihe von Muffeln ein überwölbter Canal, der mithin in den beiden massiven Mauerkörpern zwischen der Feuerung und den Aussenwänden des Ofens liegt. Dieser Canal steht nach oben durch zweierlei in Reihen geordnete Oeffnungen oder Fuchse mit dem Muffelraum in Verbindung. Die Fuchse der einen Reihe liegen je zwischen den zu einer Nische gehörigen Retortenpaaren, die der anderen Reihe je hinter jedem Nischenpfeiler der Nischen (vgl. Fig. 126, o); die Enden dieser überwölbten Canäle stehen mit dem Kamin in Verbindung. Während bei den älteren schlesischen Oefen die Erhitzung der Retorten mehr von oben also von einer Seite geschieht, wo man ihrer gerade am wenigsten bedarf, so werden sie bei der belgisch-schlesischen Art unter weit grösserer Wirksamkeit und Ausnutzung des Feuers mehr von unten geheizt. Bei diesen Oefen, aber auch bei vielen älteren schlesischen Oefen sind die Bänke, worauf die Retorten stehen, von der Feuerung ab nach aussen etwas geneigt. Man bezweckt bei dieser Einrichtung (ähnlich wie mit der geneigten Lage der Röhren im belgischen Ofen) eine grössere Schonung der Muffeln, indem man dadurch sich etwa bildende Schlacke nöthigt, sich von den heisseren inneren Theilen der Muffel nach dem kälteren äusseren Theile hinzuziehen. Man will aber auch damit andererseits einem sehr nachtheiligen Einfluss der ungleichen Wirkung des Feuers auf die Bank begegnen. Insofern nämlich die innere, der Feuerung zugekehrte Seite derselben dem unmittel-

baren Anprall des Feuers also auch einer weit stärkeren Hitze ausgesetzt ist, als die äussere, so erleidet sie auch eine entsprechend stärkere Schwindung. Eine ursprünglich wagrecht angelegte Bank nimmt daher allmählig eine Neigung nach innen an, welche dem Angriff der Schlacken auf die mit der Rückwand bis dicht ans Feuer reichenden Muffeln ebenso förderlich, als beim Entleeren derselben hinderlich ist.

Das Entleeren der abgetriebenen Muffel geschieht durch Oeffnungen in der Vorderwand, von wo die ausgezogenen Rückstände in die nach Aussen zugänglichen Gewölbe unter den Ofen fallen.

**Gestehungskosten.** Man pflegt die Arbeiten stets nach Maassgabe des Ausbringens zu bezahlen. Ihr Verdienst berechnet sich unter dieser Voraussetzung für den Vorarbeiter durchschnittlich auf 2,57 Frs., für seine Gehilfen auf 2,14 Frs. täglich, während die Tagelöhner beim Retortenmachen und Heizen 1,55 Frs. erhalten. Zur Bedienung jedes Ofens gehört ein Vorarbeiter mit je zwei Gehilfen. Die Retortenmacher stehen auf Stückzahlung und erhalten, wenn sie zugleich die Masse mischen, 0,96 Frs., wenn nicht, 0,64 Frs.

Die Beschickung für jeden Ofen in 24 Stunden ist 7 bis 8 Quintal, und das Ausbringen 1,06 bis 1,16 Quintal, d. i. 15 bis 16 Procent. Das Ausbringen hängt theils von der Geschicklichkeit der Arbeiter, aber auch sehr von der Beschaffenheit des Ofens ab, und vermindert sich erfahrungsmässig gegen Ende der Ofencampagne. Das Quintal von dem verhütteten Galmei stellt sich im Durchschnitte der verschiedenen Sorten an der Grube auf 1,82 Frs., wozu noch 0,35 Frs. Fracht hinzukommen.

Im Jahre 1857 betrug der Verbrauch an Brennstoff das Doppelte vom Jahre 1838, nämlich 20 Quintal auf 1 Quintal ausgebrachtes Zink, ein Unterschied, welcher sich aus der inzwischen eingetretenen Verminderung des Gehalts der Erze erklärt, wie denn auch das Ausbringen entsprechend im Verhältniss von 5 auf 2 sank. — Der Preis der Kohle ist 7,50 bis 8,57 Frs. die 1000 Kilogr.

Der Verbrauch an Muffeln berechnet sich auf  $3\frac{1}{2}$  Stück für 1000 Kilogramm Zink; die Gestehungskosten einer Retorte auf 6,74 Frs., die eines Doppelofen nach der jetzigen Construction durchschnittlich auf 3600 Frs., auf den Lydognia-Hütten und überhaupt auf den älteren Werken jedoch billiger.

Auf diesen, vom preussischen Staate betriebenen Lydognia-Hütten wurden im Jahre 1857 8950 Quintal Zink in Blöcken erzeugt, wobei die Gestehungskosten sich stellten wie folgt:

Arbeitslohn . . . . .	62,645 Frs.
Verschiedene Materialien, als Muffeln, Schmelz-	
kessel, Thon, Steine, Eisenwerkzeuge etc.   . . . . .	33,076 „
Galmei . . . . .	240,476 „
Brennstoff . . . . .	127,960 „
Generalunkosten . . . . .	26,710 „

Zusammen: 490,867 Frs.

Es berechnen sich mithin die Gesteungskosten von 1 Quintal Zink auf 54,84 Frs. Dies ist jedoch keine völlig reine Zahl, insofern die preussische Regierung  $\frac{1}{20}$  von der ganzen schlesischen Galmei-Production erhebt, wovon der grössere Theil auf den Lydognia-Hütten verarbeitet wird. Auch ist der Preis der Kohle (von der Königsgrube) nach dem ziemlich hohen Marktpreis von 1857 verrechnet.

Julien <sup>1)</sup> giebt folgende Aufstellung über die Gesteungskosten der Hütten der schlesischen Gesellschaft, woraus hervorgeht:

Jahrgang.	Zinkproduction, Quintal.		
	Im Ganzen.	Täglich per Ofen.	Von 100 Thln. Galmei.
1857 . . . . .	74,707	1,15	14,93
1858 (I. Semester) . . . . .	41,175	1,11	14,01

Dazu den Verbrauch an Muffeln und Schmelzkesseln per Quintal Zink:

	1857	1858 (I. Semester)
Muffeln . . . . .	0,35	0,37
Schmelzkessel . . . . .	0,04	0,05

und die Gesteungskosten per Quintal Zink:

	1857.	1858. (I. Semester)
Arbeit . . . . .	Frans. 6,17	Frans. 6,15
Brennstoff . . . . .	11,18	12,10
Galmei, an der Grube . . . . .	10,46	10,43
Fracht darauf . . . . .	2,00	2,18
Feuerfestes Material . . . . .	1,80	1,83
Guss- und Stabeisen . . . . .	0,34	0,32
Unterhaltung . . . . .	1,36	1,04
Generalunkosten . . . . .	1,25	1,31
	34,56	35,36

<sup>1)</sup> *Sur la Métallurgie du Zinc dans la Haute-Silesie, Ann. des Mines* 1859 [5.] T. XVI, p. 477 ff., woraus die meisten der obigen Angaben entnommen sind. — Vergl. auch Kleemann, Zinkgewinnung in Oberschlesien 1860.

Auch hier erklärt sich die übrigens geringe Steigerung der Gesteungskosten von 0,80 Frs. im Jahre 1858 in einer Verminderung des Gehalts der verhütteten Erze.

Der Unterschied der Gesteungskosten auf den Hütten der schlesischen Gesellschaft (34,56 bis 35,36 Frs.) und den Lydognia-Hütten (54,84 Frs.) ist grossentheils scheinbar, weil die ersteren eigene Gruben besitzen, und den Galmei zu den Selbstkosten, die Lydognia-Hütten dagegen zu dem Marktpreis verrechnen; ferner berechnen diese letzteren die Kohle zu 7,3 Frs., die schlesischen Hütten zu 5,61 Frs. die 1000 Kilogr.; endlich ist bei den Lydognia-Hütten der Galmei (obwohl reicher und 16,92 Proc. Zink gebend) mit 26,71 Frs., bei der schlesischen Gesellschaft nur mit 12,46 Frs. angesetzt. Rechnet man diese Differenzen ab, so bleiben für die Lydognia-Hütten für das Quintal Zink 37,31 Frs., also 2,75 Frs. mehr als auf den schlesischen Hütten, wovon 0,82 Frs. Arbeitslohn, 0,19 Frs. auf Unterhaltung und 1,74 Frs. auf Generalunkosten kommen.

### Die belgische Methode.

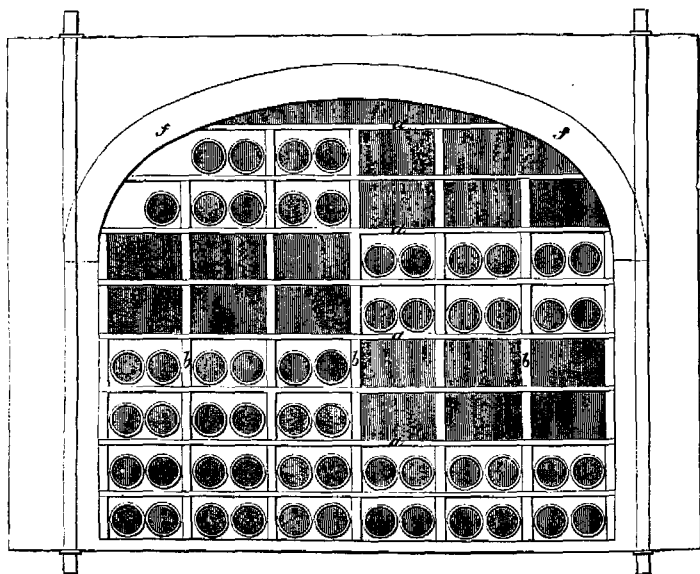
Die belgische Methode ist zuerst in der Gegend von Lüttich im Beginn dieses Jahrhunderts aufgekommen, wo man auch schliesslich den in der Nähe in Menge vorkommenden Galmei verwendete. Die ursprüngliche Construction der dortigen Zinköfen ist bis auf wenige Abänderungen bis auf den heutigen Tag dieselbe geblieben. Im Jahre 1848 waren auf den ausgedehnten Zinkwerken von Vivian in Swansea englische, schlesische und belgische Oefen im Gebrauch, aber nur die ersteren in Gang. Die Abbildungen der nachstehenden Beschreibung Fig. 130 bis 134 (a. f. S.) sind den Werkzeichnungen einer der grössten belgischen Hütten entnommen; der Beschreibung selbst sind im Wesentlichen die Mittheilungen von Thum<sup>1)</sup> zu Grunde gelegt. Das Eigenthümliche der belgischen Methode besteht darin, dass die Reduction und Destillation des Zinks nicht in Häfen oder Muffeln, sondern in etwas geneigt liegenden an einem Ende geschlossenen, am gegenüberstehenden offenen Ende mit Vorstoss und Vorlage versehenen Röhren vorgenommen wird.

**Destillationsröhre und Zubehör.** Die Röhren zum Destilliren e, e, o, Fig. 131, sind cylindrisch und aus demselben Material und in der nämlichen Weise hergestellt, wie die Muffeln bei der schlesischen Methode. Diejenigen, welche in die heisseren Stellen des Ofens zu liegen kommen, werden stärker im Scherben angefertigt, als die für die kälteren Theile bestimmten. Sie sind, wie die Vorlagen und Vorstösse, deren

<sup>1)</sup> Ueber den Zinkhüttenbetrieb der Altenberger Gesellschaft von Ingen. W. Thum; Berg- und Hütten-Zeitung 1859 bis 1860.

Form aus der Abbildung *i, i* und *l, l*, Fig. 131, ersichtlich ist, von kreisförmigem Querschnitt. Die Ofen sind stehende, im Verhältniss zu ihrer

Fig. 130.



Tiefe und Breite hohe Flammöfen mit aufrechtem Luftzug, in deren Glühraum die Retorten reihenweise übereinanderliegen, so zwar, dass je das vordere und hintere Ende aufrucht, und die ganze Mitte für die Einwirkung der Flamme freibleibt. Die Auflagen für die Röhren in der Hinterwand des Ofens bilden die Leisten oder Gesimse *dd*, welche um einige Zoll aus dem Mauerleib vorspringen. Die Auflage in der Vorderwand bilden eiserne Platten *aaa*, an welche mittelst Falz Thonplatten *c, c* auf die doppelte Breite nach dem Innern des Ofens zu angestossen sind. Zwischen diese Platten, welche wie die Bretter eines Büchergestells übereinanderliegen, kommen hochkantige, feuerfeste Steine oder Platten *bb* in der Richtung der Durchschnittsebene der Fig. 131 zu stehen, wodurch eine Reihe von rechtwinkligen Fächern zur Aufnahme von je zwei Röhren gebildet werden. In jeder Röhrenreihe ist die hintere Auflage der Röhren etwas höher als die vordere; dadurch gewinnen die Röhren eine Neigung nach vorn; diese Neigung gewährt den Vortheil, dass die während der Destillation sich etwa bildenden Schlacken, welche die glühenden Röhren sehr angreifen, von den heisseren nach den kälteren Theilen abfließen. Wie man aus der Abbildung ersieht, besteht die unterste Reihe aus besonderen dickwandigen Röhren, welche jedoch bei der Destillation leer bleiben, und lediglich dazu bestimmt sind, den ersten Anprall des Feuers zu brechen. Die Vorlagen *i* werden so dicht, wie möglich, in die

Mündung der Röhren eingekittet und in ihrer Lage durch die Untersätze *k* unterstützt. Das Feuer geht von dem Roste *b* senkrecht durch den

Fig. 131.

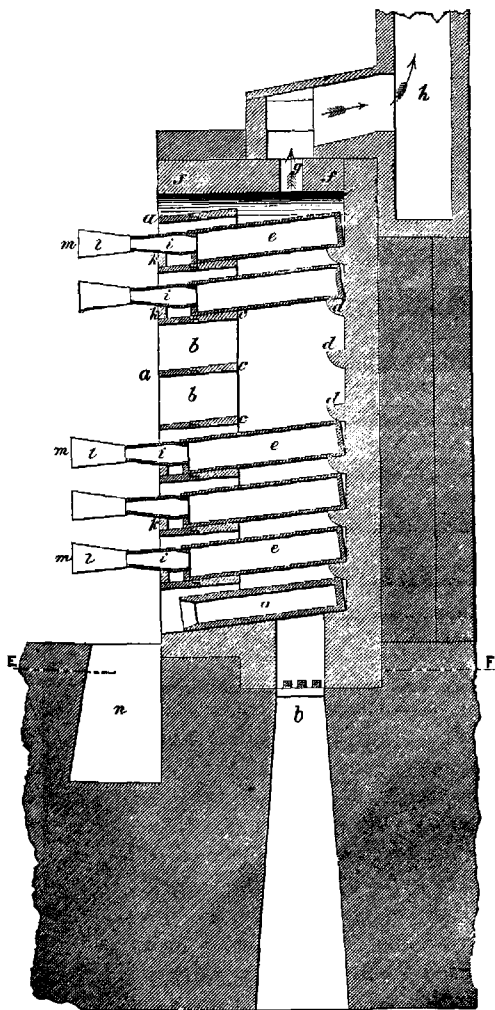
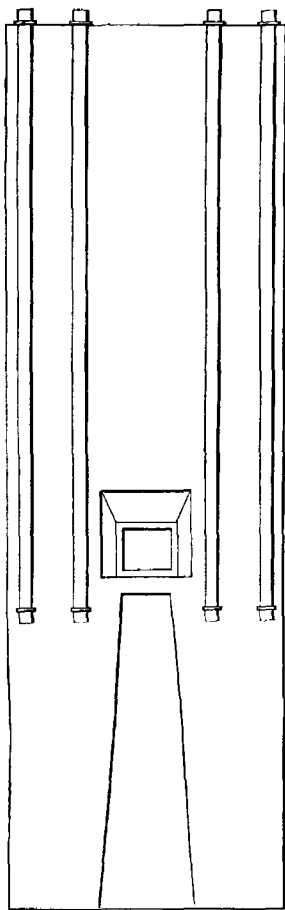


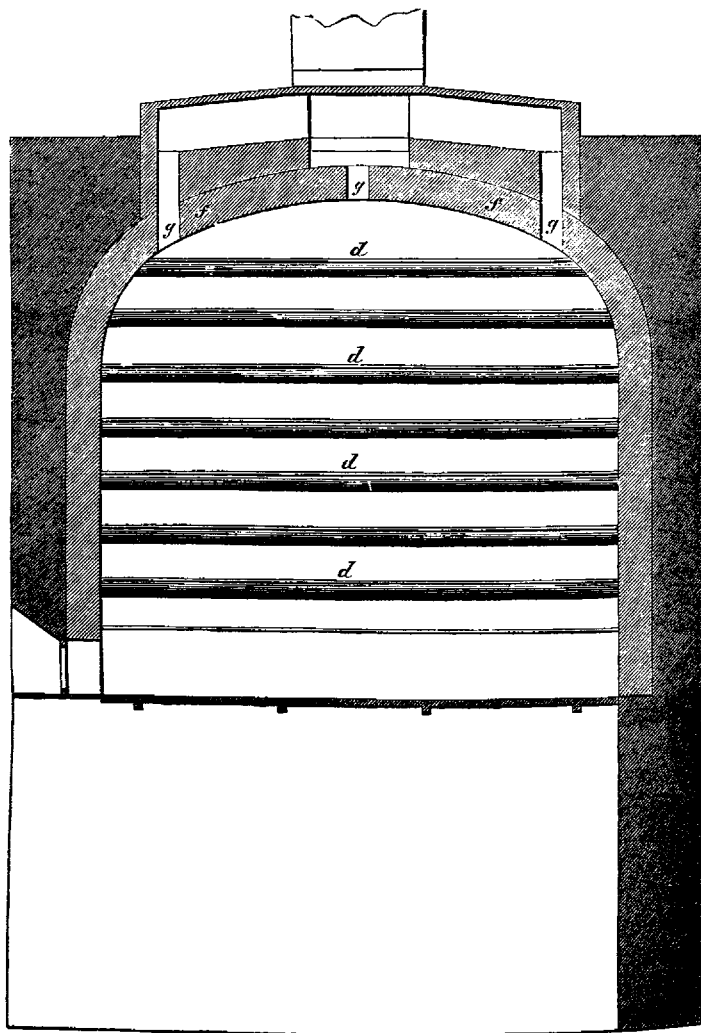
Fig. 132.



Röhrenraum, also zwischen den Röhren, hindurch, und sammelt sich unter dem Gewölbe *ff*, wo es durch die Oeffnungen *gg* in den zum Kamin führenden Fuchs abzieht. Die Vertiefung *n*, welche in den Grundmauern des Ofens längs der Vorderwand hinzieht, dient beim Entleeren der abgetriebenen Röhren zum Hineinwerfen der Rückstände. Die Fig. 132 giebt den Aufriss des Ofens der Feuerung gegenüber, um die Verstrebung desselben

mit Eisenstangen zu zeigen, Fig. 134 einen horizontalen Durchschnitt über der Feuerung. Der abgebildete Ofen weicht in Dimensionen

Fig. 133.

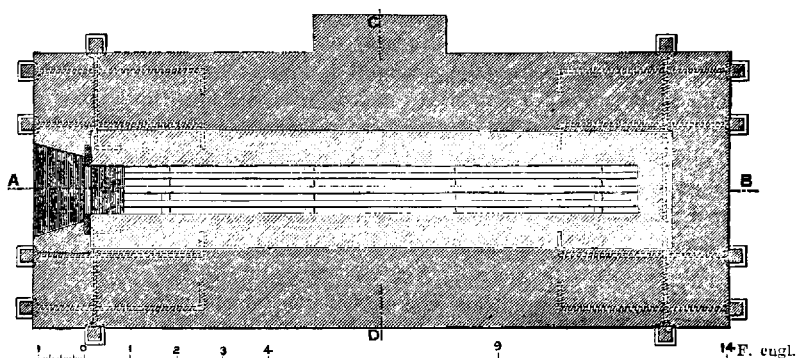


und Verhältnissen sehr ab von dem zu Moiresnet, wie ihn Thum beschrieben. Der erstere enthält 78 Röhren (die unterste Reihe abgerechnet) und hat bei einer Breite von 11 Fuss und 4 Fuss Tiefe eine Höhe von  $9\frac{1}{2}$  Fuss, von der Hüttensohle bis zum Gewölbscheitel gerechnet; während der von Thum beschriebene Ofen bei 8 Fuss Breite,  $6\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe und  $10\frac{1}{2}$  Fuss Höhe, ohne die leeren Retorten 61 Stück fasst. Die



Retorten des abgebildeten Ofens sind  $3\frac{1}{2}$  Fuss lang, und haben 8 Zoll im äusseren Durchmesser; die Röhren des Ofens von Moresnet sind bei demselben Durchmesser  $3\frac{1}{4}$  Fuss lang. Ausserdem sind in Moresnet die

Fig. 134.



drei obersten Abtheilungsplatten, worauf die Röhren ruhen, ganz von Eisen, und die Vorstösse nebst eisenblechernen Vorlagen von etwas abweichender Form.

Wie bemerkt, ist das zu Moresnet angewendete Erz Galmei, welchen man in runden Ofen, ähnlich den zum Kalkbrennen üblichen, röstet oder brennt. Sie besitzen bei der Gicht 2,20, an dem weitesten Theil — d. h. in 2,14 Meter Tiefe — einen Durchmesser von 2,05 Meter und an der Basis 1,7 Meter. Die Höhe des Ofenschachtes ist 5,36 Meter bis zur Spitze der kegelförmigen Sohle, welche sich auf 1,05 Meter über die Grundfläche erhebt. Um den Fuss herum sind vier Oeffnungen zum Ziehen der gebrannten Erze. Auch die Art der Beschickung ist ähnlich wie bei den ununterbrochen arbeitenden Kalköfen, nämlich in abwechselnden Lagen von dem in Stücke von etwa 0,15 Meter Dicke zerschlagenen Erz, und einer nicht backenden Steinkohle. Man brennt in 24 Stunden, während welcher Zeit 4- bis 6mal gezogen wird, 25,000 Kilogr. Erz bei einem Aufwande von 3 bis 4 Proc. Kohle. Die kleineren Erzabgänge und Abfälle, welche den Gang des beschriebenen Schachtofens verlegen würden, röstet man im Flammofen. Zu Moresnet röstet man in Ofen mit zwei übereinanderliegenden Sohlen und zwar theilweise in grösseren Ofen mit besonderer Feuerung, theilweise in kleineren Ofen, die man über die Destilliröfen stellt und mit dem abgehenden Feuer desselben betreibt. Diese Ofen mit doppelter Sohle gleichen den S. 513 beschriebenen; die Sohle ist stumpf elliptisch, und misst nach der längeren Achse 5,0 Meter, nach der kleineren 2,2 Meter. Man schaufelt das Erz zuerst auf die Decke des Ofens, von da auf die oberste, und von dieser auf die unterste Sohle nach je 6 Stunden. Es lassen sich in 24 Stunden 8024 Gramm Galmei durchsetzen.

Nach dem Rösten wird der Galmei zwischen Quetschwalzen zerkleinert, von 1,6 Meter Durchmesser, 0,35 Meter Länge und einem Gewicht

von 2300 Kilogramm. Man bereitet damit bei einem Aufwande von 3 Pferdekräften in 12 Stunden 15,000 bis 18,000 Kilogramm Galmei auf.

Zu Moresnet werden die Röhren von Hand geformt, 18 bis 20 Stück von einem Mann in zwölfstündigem Arbeitstag, und kommen auf 2 Frcs. bis  $2\frac{1}{2}$  Frcs. zu stehen. Anders verfährt man auf den Hütten der Gesellschaft der Vieille montagne zu Angleur und St. Leonard in Belgien. Man stampft eine cylindrische, aus zwei mit Haken verbundenen Längshälften bestehende Form voll Thonmasse, und bohrt das Lumen mit einer eigens dazu aufgestellten Maschine aus dem so geformten massiven Cylinder aus; zwei dieser Maschinen liefern in 12 Stunden 260 Stück Röhren, welche gebrannt und für den Ofen fertig 16 Frcs. zu stehen kommen. Ferner liefert 1 Mann in derselben Zeit 100 bis 110 Thonvorstösse, von welchen sich das Stück auf 0,14 bis 0,16 Frcs. berechnet.

Der zerkleinerte Galmei, welcher etwa die Hälfte seines Gewichts Zink enthalten soll, wird mit Wasser befeuchtet und mit der Reductionskohle — welche am besten aus nicht backenden Kohlenabgängen mit etwa dem halben Gewicht Cinders oder Kokestaub bestehen und möglichst schwefelfrei sein müssen — gemischt. Man beginnt damit, die Röhren nach beendigter Destillation von dem Galmeirückstand und den etwa anhängenden Schlacken zu reinigen, indem man die Vorstösse wegnimmt, diese Abgänge mit einer Scharre herauskratzt und in die Grube *n* fallen lässt, von wo sie dann mit Schiebkarren fortgeschafft werden. Alsdann trägt man die Beschickung ein, schiebt den Vorstoss *i* vor, setzt den Untersatz *k* ein und verstreicht die Fugen mit Thon. Bei den oberen Retortenreihen stehen die Arbeiter zum Behuf dieser Verrichtungen auf einer tragbaren Bank mit Stufen. Sobald die ersten Zinkdämpfe erscheinen, fügt man auch die gusseisernen Vorlagen *lm* an, worauf die Destillation ihren Gang geht. Nach etwa 6 Stunden hat sich der Vorstoss soweit mit Zink gefüllt, dass man ihn ausleeren muss, was ein zweites Mal vor Beendigung der Destillation wiederholt wird. Gerissene Retorten müssen alsbald ausgewechselt werden, zu welchem Zwecke man einen Temperofen mit einem Vorrath von glühenden Röhren zur Hand hat.

Bei der Beschickung ist jedesmal Rücksicht auf den Zinkgehalt und die Reinheit des Galmeis sowie auf die Temperatur der Region des Ofens zu nehmen, in welche die Retorten zu liegen kommen, so zwar, dass man die reichhaltigsten Erze (insbesondere auch die gesammelten zinkoxydhaltigen Ansätze und Abgänge), welche einer weniger hohen Temperatur bedürfen, und die mit Erden und Eisenoxyd verunreinigten, welche geneigt sind, in strenger Hitze die Röhre anzugreifen, in diejenigen Retorten giebt, welche am wenigstens Hitze empfangen; ebenso erhalten diese eine schwächere Beschickung, nur etwa 6 bis 7 Kilogr., die der strengeren Hitze ausgesetzten Retorten eine stärkere von 12 bis  $12\frac{1}{2}$  Kilogr.

Ein Theil des Zinks tritt als weisses Oxyd auf, welches theilweise in die Luft geht, theilweise aber in die Vorlagen als Krusten sich ansetzt, aus denen es von Zeit zu Zeit losgelöst werden muss; man pflegt daher,

um sich diese Arbeit zu erleichtern, die innere Fläche der Vorstösse mit Kalkmilch anzustreichen.

Zu Moresnet destillirt man in einem Ofen der beschriebenen Einrichtung in 24 Stunden 1200 Kilogr. Erz (von durchschnittlich 50 Proc. Gehalt) woraus 450 bis 470 Kilogr. Zink erfolgen, einschliesslich des in dem Zinkrauch enthaltenen, welches auf besondere Weise zu Gute gemacht wird. Die Ausbeute an Zink berechnet sich daher auf 38 bis 39 Proc.

Thun giebt folgende tabellarische Uebersicht über die Leistung der Oefen in Moresnet für 24 Stunden, nach den Ergebnissen des Betriebs aus den ersten 4 Monaten des Jahrs 1857:

Beschickung		Production an		Ausbeute an	Verbrauch an Brennstoff und sonstigen Materialien			
Galmei	Reductions-kohle	Zink	Zink-rauch	Zink: Proc.	Steinkohle	Röhren	Vorlagen	Eisen zu Roststäben
Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.		Kilogr.	Stück	Stück	Kilogr.
1035	549	371	37	39,0	1479	3,8	11,5	0,3

Wenn man die 549 Kilogr. Reductionsmaterial gänzlich als Kohle in Ansatz bringt, so berechnet sich ein Verbrauch von  $5\frac{1}{2}$  Kilogr. Kohle auf 1 Kilogr. Zink. Dabei ist jedoch die für das Brennen der Erze und der Röhren aufgegangene Kohle nicht mit gerechnet. Auf den grossen englischen Zinkwerken gab man den Brennstoffverbrauch bei den Oefen der belgischen Art und Einrichtung im Jahre 1859 auf das  $6\frac{1}{4}$ fache des producirtten Zinks (100 Tonnen englisch in der Woche) an, welche Angabe jedoch etwas zu hoch gegriffen scheint.

Man arbeitete zu gleicher Zeit nach der schlesischen Methode und nach der belgischen. Nach dieser kam die Tonne Zink auf 17 Pfd. St. (= 113 $\frac{1}{3}$  Thlr.) und nach jener auf 18 Pfd. St. (= 120 Thlr.) zu stehen. Nach oben verarbeitet man zu Moresnet Erz von 50 Proc. Zinkgehalt mit einem Abgang von 11 bis 12 Proc., ein Abgang, der jedoch keineswegs reiner Verlust ist, indem man die Hälfte aus den Abfällen und dem Gerätz wieder bekommt. Der unvermeidliche Verlust geht daher nicht über 5 bis 6 Procent, und erklärt sich theils aus der unvollständigen Reduction, also unvollständiger Austreibung des Zinks, theils durch Entweichen von Zinkdampf beim Reissen der Röhre, theils endlich durch unvollständige Verdichtung und Entweichen des Zinkdampfs aus den Vorlagen. Nach Thum würde der ständige Verlust durch Verflüchtigung  $1\frac{1}{4}$  Proc. betragen, wenn man annimmt, dass jede Röhre im Durchschnitt 10 Kilogr. Beschickung empfängt und täglich drei Retorten ausgewechselt werden müssen.

Zur Bedienung jedes Ofens sind vier Mann — zwei Arbeiter und zwei Handlanger — erforderlich, je zwei bei der Arbeit, und je zwei zum

**Ablösen.** Um die Arbeiter möglichst an der Ueberwachung der Destillation und an dem guten Gang zu interessiren, erhalten sie neben dem ständigen Lohn eine von der Zinkausbeute abhängige Prämie, wovon die eine Hälfte bei dem Monatsschluss, die andere Hälfte nach 15 Monaten zahlbar ist.

### Destillation des Zinks nach der englischen Methode.

In England destillirt man die Zinkerze in grossen Töpfen oder Häfen aus feuerfestem Thon, am Boden mit einem Loch versehen, zur Einfügung eines Rohrs, welches die Dämpfe zu dem senkrecht darunter gelegenen Verdichtungsraum leitet. Es liegt also hier eine Destillation per descensum vor. Der nachfolgenden Beschreibung des englischen Processes liegt die Verhüttung der Zinkblende bei Swansea (1848) und bei Neath (1859) zu Grunde; die Abbildungen sind nach den unmittelbaren Aufnahmen des Verfassers.

**Rösten der Blende.** Soweit die Erze nicht in hinreichend zertheiltem Zustand angeliefert werden, so hat dieses auf der Hütte durch Quetschwalzen und Siebe (5 bis 6 Maschen auf den Quadratzoll) zu geschehen. Das zerkleinerte Erz wird alsdann zur Entfernung der erdigen Beimengung gewaschen, und in einem Flammofen der gewöhnlichen Form und flachen Sohle abgeröstet, wobei man in 24 Stunden bei einem Aufwand von 2 Tonnen Kohle 16 Ctr. Erz unter fleissigem Umrühren durchsetzt. Der Gewichtsverlust, den die Erze dabei erleiden, wechselt natürlich sehr mit ihrer Beschaffenheit, beträgt aber durchschnittlich etwa 20 Proc. Bei Swansea bedient man sich zum Rösten auch einer Art von Calciniröfen, welche mit der von den Schmelzöfen abziehenden Flamme geheizt werden; diese Oefen sind mit zwei 10 Fuss langen und 6 Fuss breiten, übereinander liegenden Sohlen versehen. Das Erz kommt zuerst auf die obere Sohle, und durch ein Loch derselben von da auf die untere Sohle. Man beginnt damit eine Beschickung von 5 Ctr. Erz auf die obere Sohle auszubreiten, 12 Stunden lang bei der Rothglühhitze zu rösten, dann durch ein zu diesem Zwecke angebrachtes Loch auf die untere Sohle zu stürzen, um dort die Röstung in weiteren 12 Stunden zu beendigen. Da das Feuer aus dem Destillationsofen zuerst über die untere Sohle und von da über die obere geht, so ist die Temperatur in der zweiten Hälfte der Röstung viel höher, als in der ersten.

**Die Destillir - Apparate.** — Die Abbildung Fig. 135 und Fig. 136 giebt einen senkrechten Durchschnitt des kreisrunden Destillirhafens. Die Oeffnung in der Decke des Hafens dient zum Eintragen der Beschickung, und ihr Rand ist abgeflacht, um eine Auflage für den Deckel zu gewinnen. Im Boden befindet sich eine zweite Oeffnung von

etwas geringerem Durchmesser zur Aufnahme des Ableitungsrohrs für die Dämpfe. Dieses Rohr besteht aus zwei Theilen von  $\frac{1}{16}$  Zoll starkem Eisenblech, einem oberen *a* und einem unteren längeren *b*. Diese Röhren werden einfach durch Zusammenbiegen und Falzen der Ränder hergestellt. Das kürzere Rohr *a* ist konisch, an dem untern Ende enger.

Fig. 135.

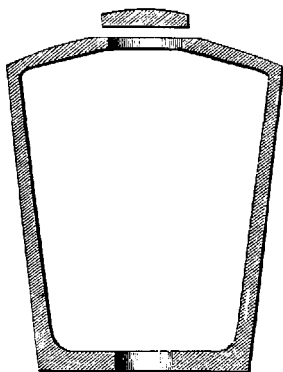
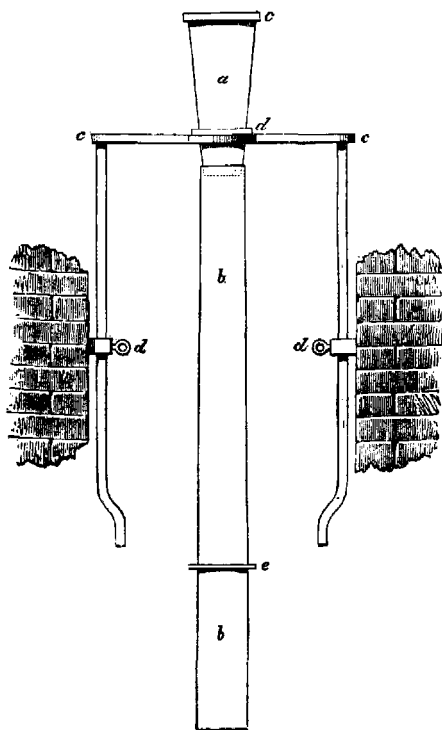
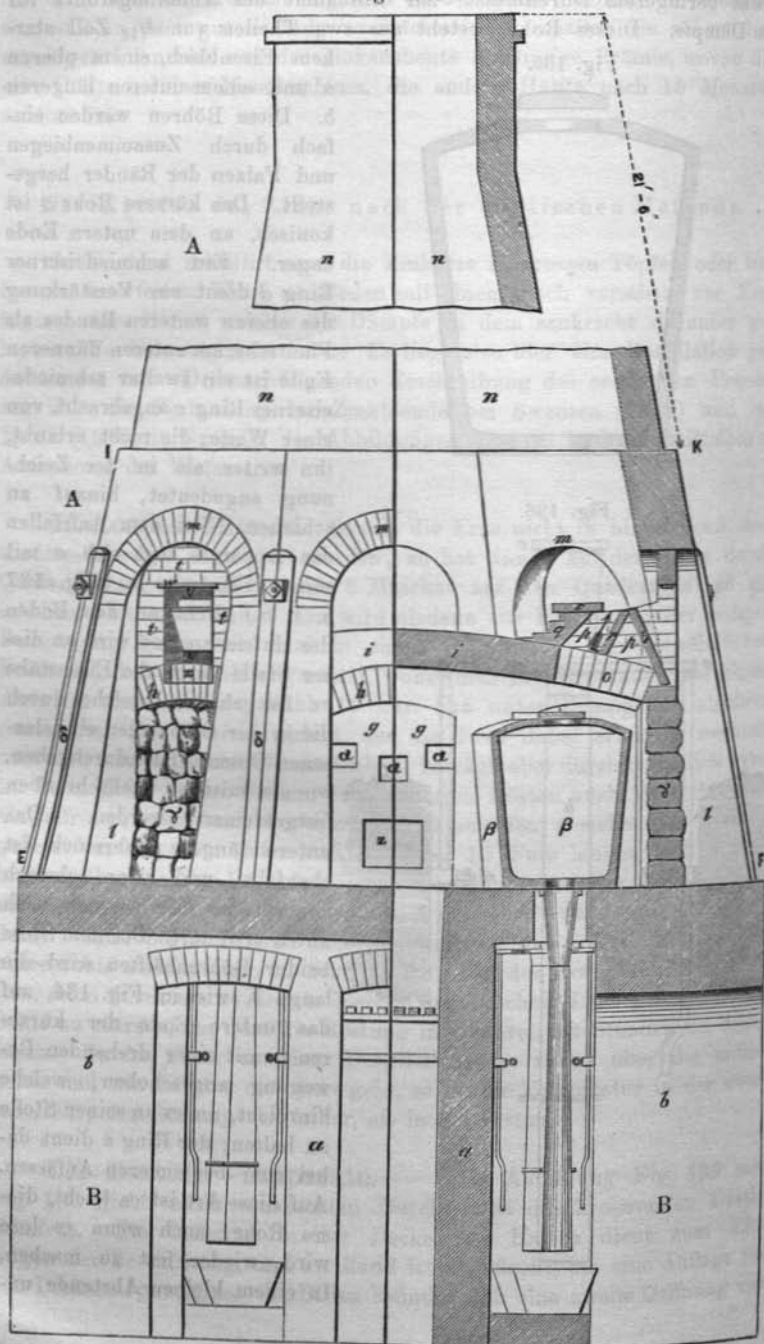


Fig. 136.



Ein schmiedeiserner Ring *d* dient zur Verstärkung des oberen weiteren Randes als Flantsche, am unteren dünneren Ende ist ein zweiter schmiedeiserner Ring *c* angebracht, von einer Weite, die nicht erlaubt, ihn weiter als in der Zeichnung angedeutet, hinauf zu schieben. Bei dem Aufstellen des Apparats legt sich *a* mit seiner Flantsche *c* (Fig. 137 a. f. S.) dicht an den Boden des Hafens an, und wird an dieser Stelle durch die Eisenstäbe *cc* festgehalten, welche durch die in der Ofenmauer eingelassenen Oesen *dd* hindurchgehen, wo sie mittelst Stellschrauben festgeklemmt werden. Das untere längere Rohrstück ist ebenfalls, und zwar schwach konisch, so dass es sich nach unten erweitert. Bei dem Stoss beider Röhrenhälften wird die lange *b*, wie in Fig. 136, auf das untere Ende der kürzeren *a* mit einer drehenden Bewegung angeschoben, welche hinreicht, um es an seiner Stelle zu halten; der Ring *e* dient dabei zum bequemeren Anfassen. Auf diese Art ist es leicht, dieses Rohr, auch wenn es lose wird, wieder fest zu machen. In einem kleinen Abstände un-

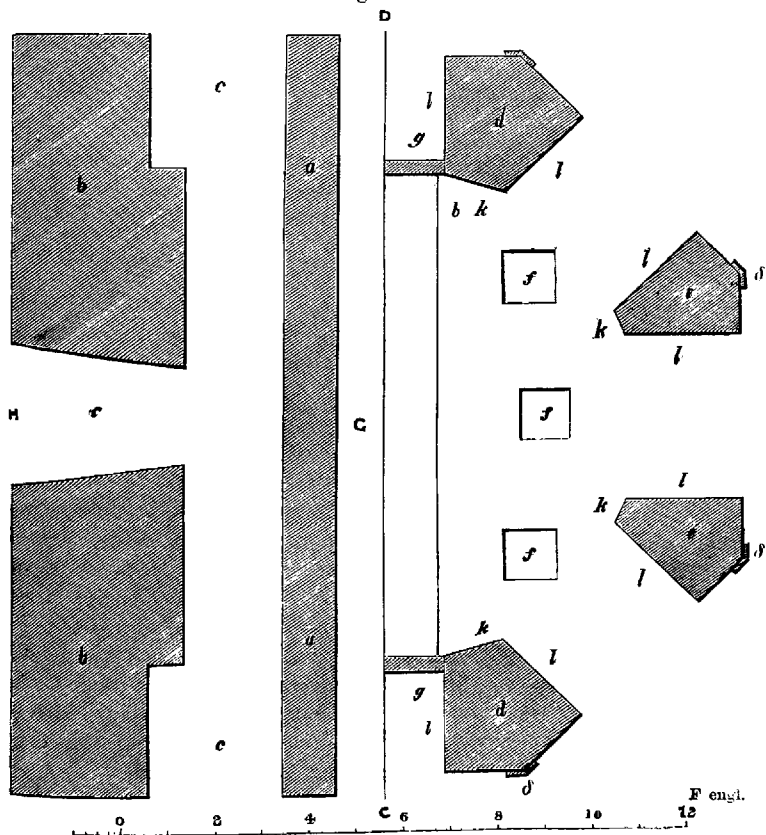
Fig. 137.



ter der Mündung des Rohres *b* befindet sich ein Gefäß von Eisenblech zur Aufnahme des herabtropfenden Zinks.

Der achteckige Destillirofen besteht aus zwei Stockwerken, dem oberen *A*, Fig. 137 zur Aufnahme der Häfen, und einem unteren *B*, worin sich die Verdichtungs-Apparate befinden. Der Ofen selbst besitzt ganz und gar die Einrichtung der Glasöfen, und so wie dort die Glashäfen stehen auch hier die Zinkhäfen in zwei gegenüber stehenden Reihen

Fig. 138.



auf den Bänken. Die Fig. 138 giebt einen horizontalen Durchschnitt der beiden Hälften des Ofens nach verschiedenen Höhen; und zwar ist die Hälfte links von der Linie *CD* ein Durchschnitt des untern Stocks, auf der rechten Seite dieser Linie ein solcher nach *EF* Fig. 137. Da der Ofen symmetrisch ist, so geben die Hälften ein genügendes Bild des Ganzen. Das Fundament des untern Theils des Ofens bildet ein Quadrat von 16 F. Seite *bb* sind senkrechte Mauerkörper von Backstein; mit

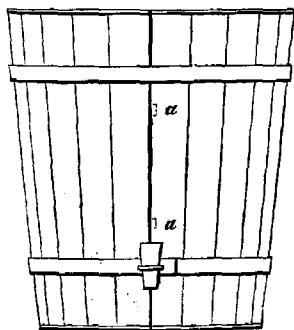
freien gewölbten Räumen *ccc*, worin sich die Verdichtungs-Apparate befinden, so dass sie immer zugänglich sind. Von der Sohle des oberen Stockwerks erheben sich 8 Pfeiler, wovon die Figur 138 vier, nämlich *dd* und *ee* zeigt; die Feuerung geht nach der Richtung des Durchmessers durch den Ofen, den sie in zwei gleiche Hälften theilt. Auf beiden Seiten der Feuerung laufen die Bänke entlang, jede Bank ist mit drei Löchern *f, f, f* versehen, mittelst welcher sie mit dem unteren Raum communicirt. Die Häfen werden so auf die Bank aufgestellt, dass die Oeffnung der Häfen und der Bank aufeinanderpassen. An dieser Stelle ist die Sohle von Eisenstangen getragen, welche von der Mauer *aa* nach der gegenüber stehenden *bb*, Fig. 138 gehen. Die Fig. 137 giebt auf der linken Seite der Mittellinie den Ofen im Aufriss, auf der rechten Seite im Durchschnitt, nach einer Ebene, welche zugleich durch den Mittelpunkt der Feuerung und senkrecht auf ihre Längenerstreckung geht. Die Pfeiler *dd, ee* neigen sich einwärts, bis sie in der Höhe der Ebene *IK* sich mittelst der Bogen *mm* zu einem jener kegelförmigen, am oberen Ende walzenförmig ausgehenden Ofenhülle vereinigen, welche in England „*howels*“ genannt werden und als Kamin zur Ableitung der Verbrennungsproducte dienen. Im Inneren laufen diese Pfeiler bis zu den Widerlagern des Gewölbes *m* senkrecht, und nehmen erst von da an an der Neigung des Ofenhalses Theil. Von den acht so gebildeten Bogen sind die zunächst bei der Feuerung etwas enger, die übrigen etwas weiter. Etwas unterhalb der Widerlager der Bogen *m* ist der innere Raum der oberen Ofenabtheilung mit einem flachen Gewölbe *ii* überspannt, dessen Scheitel sich nur 9 Zoll über die Kämpfer erhebt. Die an den Enden oder schmalen Seiten der Feuerung befindlichen überwölbten Räume *gg* sind mittelst senkrechter Backsteinwände geschlossen, in welchen sich je eine grössere Oeffnung *z* und drei kleinere Oeffnungen *aaa* befinden, welche letzteren mit Registersteinen geschlossen werden. Die untere Oeffnung *z* wird nicht mit einem Stein, sondern mit einer Schaufel voll Kohlen geschlossen, welche man davor legt; die oberen kleineren Oeffnungen dienen zum Auskitten von Sprüngen in den Häfen, wenn solche an der dem Feuer zugekehrten Seite vorkommen. Die beschriebenen überwölbten Räume *g* unter den Gewölben *h* sind eigentlich die Thüren zum Einbringen der Häfen, und deswegen mit beweglichen Mauern aus groben Steinstückchen versehen, bei welchen man zu dem gleichen Zweck, wie oben, d. h. zum Ausbessern der Häfen, verschliessbare Oeffnungen anbringt. In dem Gewölbe *ii* im gleichen Abstand von den Pfeilern *ee* befindet sich eine viereckige Oeffnung *o*, an welcher, auf dem Gewölbe aufruhend, die Maueransätze *p* und *q* sitzen; quer über diese Oeffnung ist in schräger Lage eine schiefe Platte *r* gestellt, welche mit jenen Maueransätzen einen kurzen Fuchs bildet, der durch Verrücken der flach aufliegenden Platte *s* verengert oder erweitert werden kann. Der Raum zwischen den Gewölben *h* und *m* ist mit den Ziegeln *tt* ausgemauert, aber so, dass die oberen Zeilen auf dem Eisenstab *w* aufruhend, und eine rechteckige Oeffnung



*y* zur Beschickung der Häfen  $\beta\beta$  bleibt. Eine Thonplatte *v*, die sich gegen *r* einwärts lehnt, und deren unteres Ende in einem Falz des Gewölbes *h* bei *x* aufruht, kann so gestellt werden, dass die durch *o* nach dem Ofenhals gehende Flamme nach Belieben vor und hinter ihr entweichen kann. Die Construction der vier mittleren Pfeiler *ee* ist die gleiche, so dass im Ganzen sechs Oeffnungen *o* in dem Deckengewölbe, jedes etwas über und vor dem Hafen vorhanden sind. Die Pfeiler sind von aussen mit starkem Winkeleisen  $\delta\delta$  gefasst, welche unten in den Mauerleib eingelassen, von oben mittelst durchgehender Bolzen verbunden sind. Diese Bolzen, sowie die Gewölbsteine der Bogen *h* sind in dem Durchschnitte, um keine Verwirrung zu veranlassen, weggelassen.

**Herstellung der Häfen.** Sie werden auf den Hütten selbst angefertigt, und zwar nach folgender Vorschrift: Beste Sorte Stourbridge-thon 7 Ctr., zweite Sorte 5 Ctr., Brocken von Glashäfen 3 Ctr., Brocken von alten Zinkhäfen 6 Ctr., zusammen 21 Ctr., welche 3 Häfen geben. Die Brocken müssen durch Abpicken der Oberfläche mit dem Hammer von allen glasigen und unreinen Theilen befreit und grob gepocht werden, worauf man sie mit dem zerkleinerten Thon und Wasser zu Massen von erforderlicher Stärke anmacht. Man formt die Häfen ganz so, wie die für den Glashüttenbetrieb, in Bottichen ohne Böden, welche in zwei Hälften auseinander genommen werden können, Fig. 139. Die beiden

Fig. 139.



Hälften sind mit Zapfen und Löchern aneinander gepasst, und werden so aneinander befestigt, dass man zuerst einen weiteren Reif auf das weitere Ende auftreibt, und dann um das untere einen zweitheiligen, mit Keil und Schliesse versehenen Reif legt. In dieser Form legt man den Thon allmählig stückweise von Zoll zu Zoll ringsum ein. Der Boden des Hafens wird mit einem Holzstempel geschlagen, der Deckel mit der Vorrichtung Fig. 140 gemacht. Er besteht aus einem aufrechten Holzstab *a*,  $2\frac{1}{8}$ " breit und  $1\frac{1}{4}$ " dick, der in einem hölzernen Fuss eingelassen ist. Auf diesem

Stab gleitet die an ihrem Rand mit einer starken Ausladung versehene Holzscheibe *b*. Auf diese Ausladung (Falz) legen sich die Brettchen *e* im Kreis herum an, so zwar, dass die breiten Seiten auf den Rand des Hafens, die schmalen Seiten je auf den Rand der Holzscheibe *d* zu liegen kommen; die Scheibe kann durch die eisernen Bügel *cc*, welchen eine Reihe von eingebohrten Löchern in dem Holzstabe *a* entspricht, hoch und niedrig gestellt, und an Ort und Stelle gehalten werden. Diese Vorrichtung, welche einige Aehnlichkeit mit dem Gerüste eines Regenschirms besitzt, bildet zusammengenommen eine Art von Dach. Ist der Hafendeckel

oder das Hafengewölbe darin geformt, und hat es hinreichend angezogen, so löst man die Bügel *c*, lässt die Scheibe *d* fallen, und zieht die Brettchen *e, e, e* einzeln ab. Nachdem man das Mundloch des Hafens etwas nachgebessert und die Holzform abgenommen, bohrt man mit einem dreizinkigen Instrument das Loch in den Boden und überstreicht die Oberfläche mit (salzhaltigem) Seeschlamm (wodurch im Feuer eine Glasur gebildet wird) und lässt den Topf langsam austrocknen, was für den Gebrauch nicht voll-

Fig. 141.

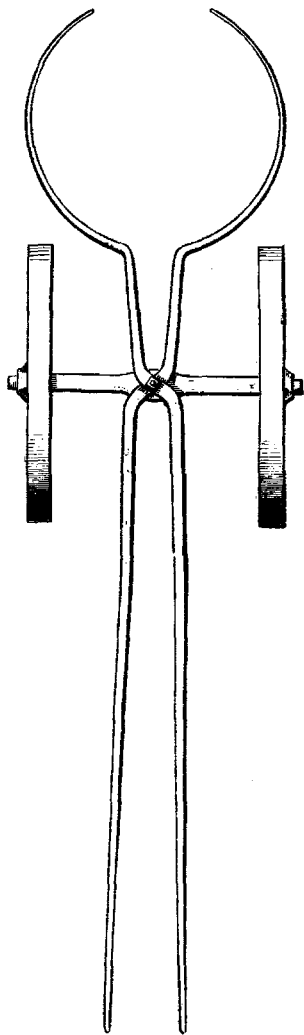
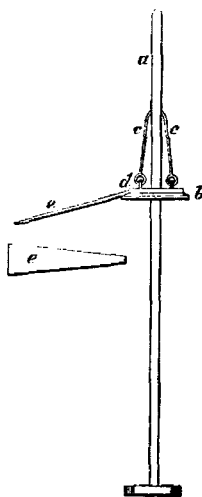


Fig. 140.



kommen genug geschehen kann. Soll ein neuer Ofen mit Häfen besetzt werden, so fährt man, ehe der Ofen geheizt wird, die Häfen in einem muldenartigen Karren an. Hierauf bringt man den Hafen in den Ofen auf seinen vorher mit etwas Chamotte bestreuten Stand, schliesst die Oeffnung zum Einführen mit der beweglichen Mauer  $\gamma\gamma$ , Fig. 137, und setzt das Feuer in Gang. Anders hat man zu verfahren, wenn Häfen während der Arbeit reissen, und ausgewechselt werden müssen. In diesem Falle wird der Hafen in einem besonderen Ofen (ganz wie bei dem sogenannten Tempern der Glashäfen) rothglühend gemacht, und heiss mit der eisernen Wagenzange Fig. 141 in den Ofen eingefahren.

**Die Destillation.** Mit dem Beginn der Arbeit überzieht man die eiserneblechernen Röhren mit Thon, indem man sie in Schlicker eintaucht, und befestigt sie an Ort und Stelle. Die Beschickung für die sechs Häfen zusammengekommen ist 20 Ctr. gerösteter Blende, welche 6 bis 8 Ctr. Zink giebt. Diese Beschickung wird mit einem Hohlmass zusammengemessen und in der Art eingetragen, dass man in jeden Hafen zuerst einige Stück Holz quer über die Bodenöffnung legt, darüber ein Mass grober Kokes, dann ein Mass kleiner Kokes, und über diese endlich je 4 Mass Blende und Kokes in abwechselnden Schichten aufgiebt, so also, dass zusammengekommen in dem Hafen 6 Mass grober Kokes, 1 Mass feiner Kokes und 4 Mass Blende kommen. Kohle und Erz brauchen nicht gemischt zu werden. Ist die Beschickung eingetragen, wobei man Acht zu geben hat, dass die schwere Blende sich nicht von der Kohle scheidet und mehr nach unten setzt, so setzt man den Deckel auf den Hafen und verstreicht ihn. Wenn die Hitze anfängt einzuwirken, so entwickelt sich aus den kurzen Röhren ein Gas, welches anfangs mit dunkler bräunlicher Flamme brennt, die allmählig lichter und lichter wird und zuletzt eine weissblaue Farbe annimmt, ein Anzeichen, dass es Zeit ist die langen Röhren anzustossen, zu welchem Ende man das Ende der engeren mit etwas Thon bestreicht. Alsbald fängt das Zink an sich zu verdichten und fällt tropfenweise in die Untersätze. Zuweilen kommen Verstopfungen der Röhren vor, und zwar gewöhnlich bei dem Stoss. In diesem Falle suchen sich die Arbeiter dadurch zu helfen, dass sie das längere Rohr abnehmen und das verstopfende Metall entweder mit der Zange wegnehmen, oder mit dem glühenden Eisen abschmelzen. Das sich aus den Töpfen entwickelnde Gas besteht vorzugsweise aus Kohlenoxyd mit etwas Zinkdampf und entzündet sich an der Mündung des langen Rohrs. Zuweilen bildet sich bei dem Auslöschen der Flammen eine explosible Verbindung, welche mit einem dumpfen Knall Feuer fängt, der in den Gewölben des Ofens wiederhallt. Beim regelmässigen Gange der Destillation brennt am Ende des langen Rohres eine Flamme, welche blau ist, wie brennendes Kohlenoxyd. Wenn sich dagegen, was hier und da geschieht, eine der langen Röhren löslöst und herabfällt, so tritt die Flamme aus dem kleinen Rohre aus und hat alsdann die Farbe des brennenden Zinkdampfes. Um eine Beschickung von 20 Ctr. gerösteter Blende abzutreiben, braucht man 67 Stunden Zeit, d. h. man destillirt 5mal in 14 Tagen und gewinnt im Durchschnitt 8 Ctr. Zink; je nach der Beschaffenheit der Erze und dem Gange des Ofens. Man kann daher auf einen Ofen von 6 Häfen wöchentlich 1 Tonne Zink rechnen.

Man heizt mit einer Mischung von back- und anthracitartigen Kohlen, ganz wie bei dem Kupferprocess in Wales, auf einem „clinker-bed“ (vergl. S. 101). Der Bedarf an Kohle auf 1 Tonne Zink auf der Morriston-Hütte schwankt von 22 bis 27 Tonnen, auf den Mines-Royal-Hütten um 24 Tonnen.

Nach der Versicherung erfahrener Hüttenleute nimmt der Kohlenver-

brauch keineswegs mit dem Zinkgehalt der Erze ab oder zu: im Gegentheil erfordern arme Erze gerade am meisten Kohlen. Was die Arbeitskräfte anbelangt, so sind im Ganzen drei Arbeiter zur Bedienung jedes Ofens nöthig, welche ihr Augenmerk zumeist darauf zu richten haben, dass die Hitze des Ofens anfangs regelmässig steigt und dann möglichst gleichmässig bleibt; sie können sich nicht oft genug von dem Stand der Häfen versichern, um die etwa entstandenen Risse sogleich mit Thon zuzustreichen, weil sonst durch das Entweichen von Zinkdämpfen bedeutende Verluste entstehen. Wenn die Destillation zu Ende geht, fällt das Zink nur noch sehr sparsam in einzelnen Tropfen aus den Röhren nieder; in diesem Zeitpunkt ist zwar die Beschickung keineswegs an Zink erschöpft, aber es würde mehr Brennstoff und Arbeitslohn kosten, die letzten Antheile Zink auszutreiben, als dieses werth ist; es ist daher Zeit, die Destillation abubrechen, um die Beschickung zu wechseln. Zu dem Ende nimmt man die Röhren und den Deckel von der oberen Oeffnung des Hafens ab, räumt den Destillations-Rückstand durch das Loch in den Boden des Hafens, und trägt, nachdem die innere Fläche des Hafens zuvor gut gereinigt ist, eine frische Beschickung in der vorher beschriebenen Weise ein. So wie sich das Zink in den Untersätzen ansammelt, bildet es Klumpen, und stalaktitartige Massen, „*rohes Zink*“, oft von 1 bis 2 Schuh Länge, welche in eisernen Kesseln durch Umschmelzen gereinigt und in Zaine gegossen werden. Die dabei von der Oberfläche abgezogenen Unreinigkeiten werden bei der jedesmaligen Beschickung der Häfen wieder zugesetzt.

Die **Gestehungskosten** schwankten in den Jahren 1857 bis 1859 zwischen 12 Pfd. Sterl. und 14 Pfd. St. (= 80 bis 93 $\frac{1}{3}$  Thlr.). In diesen drei Jahren erzeugte man 692 Tonnen Zink bei einer durchschnittlichen Ausgabe für 1 Tonne Zink: an Kohlen von 7 Pfd. St. (= 46 $\frac{2}{3}$  Thlr.), an Arbeitslohne von 5 Pfd. St. 7 sh. (= 35 $\frac{2}{3}$  Thlr.), und einem Preis der sonstigen Materialien (Thonsteine etc.) von 1 Pfd. St. (= 6 $\frac{2}{3}$  Thlr.), zusammen genommen also auf 1 Tonne Zink 13 Pfd. St. 5 sh. (= 88 $\frac{1}{3}$  Thlr.). Dazu ist der Werth der Blende nämlich auf die Tonne Zink durchschnittlich 3 Tonnen zu dem Preis von 2 Pfd. St. 15 sh. (= 18 $\frac{1}{3}$  Thlr.) bis 3 Pfd. St. 5 sh. (= 21 $\frac{2}{3}$  Thlr.) noch hinzuzurechnen, so dass die gesamten Gestehungskosten einer Tonne Zink sich daher auf nicht weniger als 22 Pfd. St. (= 146 $\frac{2}{3}$  Thlr.) belaufen.

#### Methode der Zinkgewinnung in Kärnthen <sup>1)</sup>.

Diese jetzt wahrscheinlich ansser Gebrauch gekommene Methode wurde im Beginn dieses Jahrhunderts zu Delach bei Greifenburg in Kärn-

<sup>1)</sup> Hollunder, Tagebuch einer metall. Reise etc. Nürnberg 1824, p. 278 ff.

then an der Tiroler-Grenze ausgeübt. Man bediente sich, wie in Belgien thönerner Röhren zur Destillation, aber mit dem Unterschied, dass diese im Ofen senkrecht gestellt sind, und die Dämpfe, wie bei den englischen Zinköfen, nach unten entweichen.

Die Röhren formte man aus Platten, die man über ein Kernholz zusammenbog, sie hatten am stärkeren Ende  $4\frac{1}{2}$ , am schwächeren  $3\frac{1}{4}$  Zoll, im lichten Durchmesser bei 40 Zoll Länge. Jedes Rohr ist an dem breiten Ende mit einem Boden geschlossen, und passt mit dem schmalen Ende in einen weiteren, kurzen, röhrenförmigen Ansatz. Die Oefen selbst waren Flammöfen mit wagerechter Zugrichtung; als Feuerbrücke diente eine durchbrochene Ziegelwand, durch welche die Flamme in den Destillationsraum überging. Die der Feuerung gegenüberstehende Wand war mit einer Reihe Schlucklöcher versehen, welche die abtretende Flamme in ihrer vollen Breite aufnahm, und in den hinter ihr befindlichen Raum und von da nach dem Kamin führte. In den einfachen Ofen gehen 84 Stück Röhren, folglich in einen aus vier einfach zusammengesetzten Ofen, 336 Stück. Man pflegte jedoch herkömmlicher Weise bei der Destillation in demselben Ofen und Feuer die neuen Röhren zu brennen, so dass beschickte und leere Röhren, gebrauchte und neue nebeneinander den Einsatz bildeten. Eine jede Reihe ruht auf zwei mit ihren Enden in die Ofenmauer eingelassenen Eisenstäben, welche so noch nebeneinander liegen, dass die oben erwähnten Ansätze zu den Röhren eben noch durchgehen, aber mit dem verstärkten Hals aufsitzen bleiben. Es werden daher einfach die Untersätze auf die Trageisen und die Röhren auf die Untersätze gesteckt.

Man verarbeitete in diesen Oefen theils gleich auf den Gruben in viereckigen Stadeln mit Holz gerösteten Galmei, theils Blende, welche zuerst von Hand von der Bergart geschieden und ebenfalls auf dem Stadel vorgeröstet wurde. Durch Auslaugen der gerösteten Blende gewann man Zinkvitriol als Nebenproduct, worauf die Rückstände im Flammofen bis zum Verschwinden des Schwefelgeruchs abgeröstet das Material zur Zinkdestillation abgaben. Was die Beschickung anbelangt, so wurde der Galmei, wenn man solchen verarbeitete, mit Aschenlauge, die man vorher mit Kochsalz versetzte, angefeuchtet; bei der Blende geschah dasselbe, mit dem Unterschiede jedoch, dass man dieses Material gleichzeitig mit Kohlenstaub und gelöschtem fein gesiebtem Kalk versetzte. In jedes Rohr kamen 5 bis 6 Pfd. Erz, welche es seiner ganzen Länge nach bis auf 4 Zoll füllen, den freien Raum legt man mit kleineren Kohlenstücken aus.

Die Destillation dauert 30 bis 40 Stunden; man rechnete dabei aus einem vierfachen Ofen auf eine Ausbeute von 6 Ctr. Zink bei einem Aufwand von 5 Klfr. Buchenholz. Durch Ausfüllen der Zwischenräume zwischen den Eisenstäben, worauf die Röhrenreihen ruhen, mit Steinen, entsteht ein zusammenhängender Boden oder eine Sohle, welche den Ofen in zwei Theile theilt, in den oberen, der die Röhren enthält und allein

geheizt wird, und in den unteren, in welchen die Ansätze gehen, den Kühl- und Sammelraum. Dieser ist von unten mit einer eisernen Platte geschlossen, auf welche das Zink niedertropft.

### Praktischer Werth der verschiedenen Methoden der Zinkgewinnung.

Aus der Beschreibung der einzelnen Methoden der Zinkgewinnung dürfte schon von vornherein soviel hervorgehen, dass keine die absolut beste, keine die absolut schlechteste ist. Sie haben im Gegentheil jede ihre besonderen Vorzüge und Nachtheile, und nur der Vergleich derselben mit den Gegebenheiten einer bestimmten Localität lässt ein Urtheil darüber zu, welcher Methode man in dem vorliegenden Falle den Vorzug einzuräumen habe. — Dabei sind vornehmlich folgende Punkte ins Auge zu fassen.

Beim schlesischen Process lässt die Grösse der Destillationsgefässe nothwendig nur Beschickungen von grobem Korn (Haselnussgrösse) zu, weil die Hitze durch eine mehlfeine Beschickung nicht gehörig durchdringen würde. Die Destillation nimmt für gleiche Zinkproduction mehr Zeit in Anspruch, wodurch aber zugleich der Zinkgehalt der Erze vollständiger ausgetrieben wird als bei der belgischen. Die schlesische Methode liefert also in gleicher Zeit weniger Zink und giebt einen geringeren Verlust als die belgische, und ist, eben wegen der verhältnissmässig längeren Destillationszeit mit einem grösseren Aufwande an Brennstoff verbunden. Als Brennstoff ist eine magere Steinkohle, wie sie in Oberschlesien vorkommt, vollkommen anwendbar, was bei der belgischen Methode nicht der Fall ist. Dagegen ist der Verbrauch an feuerfestem Thon bei der schlesischen geringer und eher eine etwas geringere Qualität desselben zulässig. Während die Oefen dieser Methode in der Herstellung höher zu stehen kommen, ist wiederum die Campagne länger als bei den belgischen und die Wirkung des Feuers auf die einzelnen Muffeln gleichförmiger. Die schlesische Methode ist noch bei Erzen von 18 bis 20 Proc. Zinkgehalt anwendbar, also entschieden für arme Erze die geeignetste.

Bei dem viel kleineren Querschnitt der Röhren der belgischen Methode kann die Beschickung feiner zertheilt aufgegeben, sogar feucht eingedrückt werden, um sie dichter einzubringen. Sie geben daher, weil die Hitze rascher durchdringt, in gleicher Zeit mehr Zink bei geringerem Aufwande an Heizmaterial, aber als solches ist nur Kohle mit langer Flamme zulässig.

Wenn der enge Querschnitt der belgischen Röhren und ihre freie Lage im Feuer — sie ruhen nur mit beiden Enden auf — grosse Vortheile bezüglich des Aufwandes an Zeit und Brennstoff bietet, so sind damit auch grosse Nachtheile verbunden. Zunächst ist wegen des raschen Ganges der Destillation die Austreibung des Zinks aus dem Erz weniger vollständig. Ferner erzeugt die freie Lage der Röhren beständig eine Neigung sich durchzubiegen, sich zu verkrümmen, mithin zu reissen und

undicht zu werden, sie ist mit einem Worte mit einer grösseren Abnutzung also grösserem Verbrauch an Destillationsgefässen verbunden. Es ist nur feuerfester Thon von der ausgezeichnetsten Qualität zulässig, und für gleiche Production an Zink weit mehr an diesem Material nothwendig, als bei der schlesischen Methode. Die Oefen kommen zwar wohlfeiler im Bau zu stehen, sind aber von ungleich kürzerer Dauer und geben ausserdem eine weit ungleichere Hitze, die nach oben ab und nach unten zunimmt, so dass man genöthigt ist die unterste Röhrenreihe blind einzulegen. Die belgische Methode ist für Erze unter 40 Proc. Zinkgehalt nicht mehr vortheilhaft, überhaupt am besten für reiche und reine Erze, besonders in Form von Schlichen, geeignet. Sie ist jedoch mit mehr, und wegen der Hitze der die Arbeiter ausgesetzt sind, strengerer Arbeit also mehr Arbeitslohn verbunden, als die schlesische und die

englische Methode, die mit der letzteren die grossen Destillationsgefässe und die meisten daraus fliessenden Vorzüge, insbesondere die bei der Qualität des englischen Thons ausgezeichnete Haltbarkeit derselben gemein hat, sich aber durch ihren Nachtheil zu einem unverhältnissmässigen Aufwand an Brennstoff auszeichnet. Man braucht in der That in den englischen Oefen mehr Kohle zur Destillation von Erzen mit 40 Procent Zink, als in den schlesischen zur Destillation von Erzen mit 20 Proc. Einen genaueren Vergleich geben in dieser Beziehung folgende Zahlen. Man braucht zur Gewinnung von 1 Gew.-Thl. Zink bei der

belgischen Methode . . . . .	6	bis	8	Gew.-Thle. fette	} Steinkohle
schlesischen Methode . . . . .	15	"	20	" magere	
schlesisch-belgischen Methode	6	"	8	" fette	
englischen Methode . . . . .	24	"	27	" fette	

In der That ist die englische Methode mit den steigenden Kohlenpreisen während der letzten Zeit beinahe gänzlich durch die deutschen Methoden verdrängt worden.

Ausser den in den verschiedenen Methoden selbst liegenden Momenten kommt bei der Untersuchung ihres verhältnissmässigen Werthes wesentlich die Beschaffenheit der Erze in Betracht. Enthalten die Erze viel fremde Substanzen, z. B. Eisenoxyd etc., welche die Thongefässe angreifen, so ist die belgische Methode die geeignetere, weil bei dem raschen Gang der Destillation den verunreinigenden Bestandtheilen weit weniger Zeit zum Angriff auf die Gefässe gegönnt ist, endlich weil durch die nach vorn geneigte Lage der Gefässe sich die Schlacke in dem Mass, in dem sie sich bildet, von den heissen und gefährdeten Stellen nach den kühleren weniger gefährdeten hinzieht. Man hat daher die belgische Methode auch für eisen- und bleihaltige Blende vorgezogen. Bei der Verhüttung der Blende ist des Röstens wegen eine feine Zertheilung unerlässlich, aber eben durch diese Zertheilung ist die Berührungsfläche mit den Destillationsgefässen, also auch die Gefahr des Angriffs grösser. — Nach einer Angabe von Astley Price soll sich die schädliche Einwirkung des Zinkerzes auf die Destillationsgefässe dadurch vermindern lassen, dass man die Erze

vorher mit Steinkohlentheer annacht und in geschlossenen Gefässen bis zur Verkohlung des letzteren erhitzt.

Im Allgemeinen bedürfen reiche Zinkerze einen weniger hohen Hitzgrad bei der Destillation als arme. Reiche Erze lassen sich daher mit einem verhältnissmässig geringeren Aufwande an Brennstoff, und da sie natürlich für gleiche Umstände eine höhere Production geben, auch mit weniger Arbeitslohn ausbringen. Es kommt, mit anderen Worten, gleich viel Zink aus reicheren Erzen ungleich billiger zu stehen, als aus armen Erzen.

Was die Wahl der Localität bei der Hüttenanlage betrifft, so sind, obige Momente zusammengefasst, neben dem billigen Transport der Erze auch noch die billige Beschaffung guter Kohlen und eines vorzüglichen feuerfesten Thons massgebend. Nach den Erfahrungen der Gesellschaft der Vienne Montagne kann das Zink nur noch mit Gewinn producirt werden, wenn der Preis der Kohlen 15 Frs., der des feuerfesten Thons 35 Frs. auf 1000 Kilogr. nicht überschreitet, und dabei der Zinkgehalt des Erzes nicht unter 45 Proc. herabgeht. Es sind auf den Hütten dieser Gesellschaft, wo die schlesische und die belgische Methode nebeneinander im Gange sind, die Productionskosten so ziemlich gleich, weil der grössere Verbrauch an Kohle bei der schlesischen durch grösseren Thonverbrauch auf Seite der belgischen ausgeglichen wird.

#### Verbesserung in der Verhüttung der Zinkerze.

Die Thatsache, dass die Destillation des Zinks durch die Zersplitterung in eine grosse Anzahl kleinerer kostspielige und wenig haltbare Gefässe unverhältnissmässig viel Auslage, Zeit, Mühe und auch Brennstoff kostet, hat schon längst das Augenmerk der Techniker darauf hingerrichtet, die in der Metallurgie des Eisens, des Kupfers, Bleies etc. gebräuchlichen Schachtöfen in die Zinkgewinnung einzuführen. Diese Einführung bringt mit dem Vortheile des grösseren Massstabes und fabrikmässigeren Betriebs die Nothwendigkeit mit sich, die Schachtöfen mit Verdichtungsapparaten für das reducirte, als Dampf auftretende Zink zu verbinden. So leicht die Reduction, so schwierig dürfte die Verdichtung ausfallen, wenn man bedenkt, dass der Zinkdampf aus dem Schachtöfen natürlich niemals rein, sondern mit einer Masse von beständigen Gasen entwickelt wird, welche ebenso sehr auf Unvollständigkeit der Verdichtung wie die Kostspieligkeit wirken, was sich schon aus den Beispielen der Quecksilbergewinnung im Grossen und der Verdichtung des Rauchs in den Bleihütten beurtheilen lässt. Es dürfte daher ein wirklicher Erfolg in der Anwendung der Schachtöfen für die Zinkgewinnung wenigstens sehr zweifelhaft und ein Erfolg eher in anderen Richtungen zu suchen sein <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> U. a. erhält man bei den auf den Eisenwerken in Wales gebräuchlichen Oefen zur Erhitzung des Windes mittelst der Gichtgase eine ungemein gleichmässige Erhitzung und eine Temperatur, welche sich erfahrungsmässig bis zum Erweichen der



Vor einigen Jahren construirte Mentzel<sup>1)</sup> auf den Lydognia-Hütten einen Gas-Zinkofen für die englische Methode. Er glich dem gewöhnlichen schlesischen Ofen, mit dem Unterschiede, dass die gewöhnliche Feuerung durch einen Generator ersetzt war und dass durch die Wände an verschiedenen Seiten Canäle hindurchgingen, welche die Luft zur Verbrennung der Generatorgase ins Innere führten, und in der unmittelbaren Nähe der Retorten ausmündeten. Es hat indessen nichts mehr über den Versuch verlautet und war der Erfolg vielleicht kein günstiger.

Wenn die unmittelbare Gewinnung des Zinks aus Schachtofen bis jetzt nicht gelungen ist, so dürfte der Gedanke aus der Anwendung dieser Oefen mittelbar Vortheil zu ziehen, wie er neuerdings laut geworden<sup>2)</sup>, entschieden mehr Aussicht auf Erfolg haben. Nach diesem Vorschlag sollen die Erze in einem kleinen Gebläseschachtofen durchgesetzt und das Zink als Oxyd und Zinkstaub aufgefangen werden, welches alsdann in den gewöhnlichen Destilliröfen zur weiteren Verarbeitung kommt. Wie man sieht, geht der neue Plan im Endresultat auf eine Anreicherung des Materials für die Destillationsöfen hinaus, welche einerseits an sich verhältnissmässig wenig Kosten verursacht und andererseits die Kosten der Destillation im Verhältniss des grösseren Zinkgehaltes bedeutend ermässigt. Man berechnet z. B., dass der Galmei von 15 Proc. Zink, wie man ihn gegenwärtig auf den oberschlesischen Hütten verarbeitet, durch Vermittelung von Gebläseschachtofen auf ein Zwischenproduct von 75 Proc. gebracht werden kann, so dass man dann für gleichen Zinkgehalt nur 540 Ctr. Material zu destilliren hätte, wo man jetzt 2700 Ctr., d. h. 5mal mehr zu destilliren hat. Zur Destillation von 2700 Ctrn. täglich braucht man jetzt 180 Oefen, während in der Folge der 5te Theil, d. i. 36 Oefen ausreichen, mithin die Betriebskosten von  $180 - 36 = 144$  Oefen zu je 5 Thaler, also 720 Thlr. täglich erspart würden, während jene Anreicherung durch den Schachtofen nur etwa auf 100 Thlr. kommt.

### Z i n k r a u c h .

Im Anfang der Destillation sind die Vorlagen noch so kühl, dass die zuerst auftretenden Zinkdämpfe sich nicht zu flüssigem (geschmolzenem), sondern sogleich zu festem Zink verdichten. Dieses feste Zink ist aus derselben Ursache seiner Entstehung sehr fein zertheilt und innig mit dem durch Verbrennen entstehenden Zinkoxyd gemischt. Dieses bei der Destillation regelmässig, anfangs stärker, später schwächer auftretende,

feuerfesten Steine steigern lässt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Gasfeuerung, welche in diesem Falle die gleichmässige und hohe Hitze bedingt, mit Vortheil auf die belgischen oder schlesischen Zinköfen mittelst eines Generators übertragen lässt.

<sup>1)</sup> Karsten's Archiv [2.] Bd. XXII, S. 516.

<sup>2)</sup> Berg- u. hüttenmänn. Zeitg. 1861, S. 352.

aber nie ganz aufhörende Product von grauer Farbe und pulveriger Beschaffenheit, der sogenannte „Zinkrauch“ oder das „Zinkgrau“, wie er sich in der Vorlage sammelt, enthält ausser Zink und Zinkoxyd diejenigen Metalle, welche das Zink gewöhnlich in seinen Erzen begleiten, als Cadmium (9 bis 12 Proc. in der Hütte zu Birkengang), Arsenik Blei und Antimon. Die fremden Metalle concentriren sich sogar in dem Zinkrauch, wie man weiss; Thum fand in einem solchen Zinkrauch von Borbeck<sup>1)</sup> in Schlesien, wo man Galmei von Wiesloch mit einigen Sorten Blende verarbeitet (den Sauerstoff bei Seite gelassen):

Zink . . . . .	97,82
Eisen . . . . .	0,16
Blei . . . . .	0,23
Cadmium und Arsenik . . . . .	0,08
	<hr/>
	98,29

Nach einer Angabe von Thum ist der Zinkrauch pyrophorisch oder nach einer anderen Angabe von ihm, in feuchter Luft entzündlich, zu Zinkoxyd verbrennend. — Wenn man frischen Zinkrauch unter Abschluss der Luft auf den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt und auspresst, so vereinigen sich die bis dahin durch die Zwischenlagerung des Oxyds auseinandergehaltenen Stäubchen des fein zertheilten metallischen Zinks zu einer flüssigen Masse, unter Hinterlassung von 8 bis 10 Proc. Oxyd. Dieses Verhalten wird zu einem besonderen Verfahren benutzt, um den Rauch zu Gute zu machen. — Die Bildung des Zinkrauchs im späteren Verlaufe der Destillation, welche wie bemerkt nie ganz aufhört, lässt sich leicht aus einer Einwirkung des dampfförmig-metallischen Zinks auf die Kohlensäure begreifen, die aus den Retorten mit dem Kohlenoxyd sich entwickelt. Wenn der Zinkdampf diese Kohlensäure reducirt, so verwandelt er sich natürlich in Zinkoxyd, welches zwar nicht die Verdichtung des übrigen Zinks, wohl aber die Vereinigung derselben zu Tropfen hindert, so dass er fortfährt sich als ein Staub niederzuschlagen, dessen Theilchen von dem zwischen-gelagerten Oxyd auseinandergehalten werden. Diese Einwirkung des Zinks auf die Kohlensäure kann entweder durch Temperaturveränderungen oder Aenderungen in dem gegenseitigen Verhältniss der auftretenden Producte veranlasst werden. Thum ist geneigt, die Bildung des Zinkrauchs der Feuchtigkeit zuzuschreiben, welche sich aus den Kohlen entwickelt, aber es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass sie auch bei gänzlichem Ausschluss von Wasser statthat. Im Anfang ist ohne Zweifel die Oxydation des Zinks durch die bei der Reduction und Verdichtung gegenwärtige Luft bei der Bildung des Zinkrauchs im Spiel. Allein es ist wahrscheinlich, dass auch bei Abschluss der Luft die Bildung des Rauchs nicht ausbleibt.

Zu Borbeck, wo man eine kochsalzhaltige Kohle verwendet, hat man

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1859, S. 409.

in der Ansatzröhre ziemlich erhebliche Mengen von Chlor-Cadmium in schönen durchsichtigen Krystallen beobachtet.

Eine Probe von Zinkrauch, von einem englischen Zinkofen von schmutzig brauner Farbe, bei der Destillation von Blende erhalten, wurde im Laboratorium des Verfassers von Weston mit folgendem Resultate untersucht:

Zinkoxyd . . . . .	46,70
Cadmiumoxyd . . . . .	16,23
Eisenoxyd . . . . .	4,45
Thonerde . . . . .	0,75
Kalk . . . . .	1,43
Schwefel . . . . .	0,82
Schwefelsäure . . . . .	2,85
Kohlige organische Substanz .	10,01
Hygroskopisches Wasser . .	1,98
Unaufgeschlossener Rückstand	7,94
Rest . . . . .	6,84

---

100,00

Während der Destillation des Zinks in den schlesischen Oefen setzen sich an den vorderen Enden der Muffeln öfter deutliche Nadeln, bei raschem Gang auch tropfsteinartige Massen von bald grüner bald grauer Farbe an. Sie enthalten nach Weber<sup>1)</sup> in 100 Thln.:

	grün	braun
Zinkoxyd . . . . .	97,84	98,45
Eisenoxyd . . . . .	1,52	0,24
Kalk . . . . .	Spur	1,45
Cadmiumoxyd . . . . .	—	—
	99,36	100,14

Man hat den Zinkrauch als Anstreichfarbe, insbesondere für den Kupferbeschlag der Seeschiffe empfohlen, wobei er durch seinen Gehalt an metallischem Zink galvanisch conservirend auf das Kupfer wirken soll. Gewöhnlich wird er jedoch durch Destillation mit kohlenhaltigen Zuschlägen verarbeitet, indem man ihn mit den Erzen destillirt oder durch ein besonderes Verfahren in dem sogenannten Montefiori-Ofen zu Gute macht. Jener erstere Weg bietet den Vortheil, dass der Einfluss der fremden Metalle dabei ohne besonderen Nachtheil ist, während auf dem letzteren Wege immer ein unreines Zink erhalten wird, umsomehr, als der Rauch an fremden Metallen verhältnissmässig reich ist.

**Der Montefiori-Ofen** ist von Thon und zur Aufnahme von hohlen cylindrischen Gefässen bestimmt. Sie sind an einem Ende offen, am andern mit einem Boden versehen, 7 bis 8 Zoll weit und 21 Zoll tief. In der Seite

<sup>1)</sup> Zeitschr. des deutschen Ingenieurvereins 1858. Bd. II, S. 123.

nahe am Boden ist ein kurzer, nach der Ansatzstelle hin weiter und an der Mündung enger Tubulus angesetzt. Eine Anzahl solcher Gefässe werden in einem Ofen auf beiden Seiten einer Scheidewand in zwei Reihen aufgestellt. Unter der flachen Sohle dieses Ofens erstreckt sich eine Feuerung jenen beiden Reihen entlang, welche durch ausgesparte Oeffnungen oder Fische mit dem oberen Raum in Verbindung steht, so dass eine gleichmässige Erhitzung möglich wird. Die Ansatzröhren der Töpfe gehen durch die gegenüberstehenden Seitenwände des Ofens nach aussen; in seiner Decke sind den Töpfen, welche offen eingesetzt werden, correspondirend zwei Reihen von Oeffnungen angebracht. In die Töpfe sind cylindrische an eisernen Stangen befestigte Thonkörper, etwa wie der Kolben in dem Stiefel einer Pumpe, befestigt. Diese Eisenstäbe sind so lang, dass sie durch die Oeffnungen der Decke über den Ofen hervorragen, wo sie mit Handhaben oder Quergriffen versehen sind, mittelst welcher man bequem sowohl einen Druck auf den Inhalt der Töpfe, als auch eine drehende Bewegung ausüben kann. Nachdem Alles so vorgerichtet, beginnt man damit, die Ansatzröhren mit Thon zu verstopfen, und während man den Ofen erhitzt, die Töpfe mit Zinkrauch zu füllen und die Thonkolben fest aufzusetzen. Nach etwa zweistündigem mässigen Feuern, während dessen man auf die Kolben unter gleichzeitiger Drehung einen Druck ausübt, sammelt sich das Zink als geschmolzene Metallmasse an dem Boden, von wo es dann durch die Ansatzröhren abgelassen werden kann. Da der Ofen je 12 Töpfe und ein Topf je 20 Kilogr. fasst, so können zusammen etwa 7 bis 900 Kilogr. darin behandelt werden, wozu 12 Stunden Arbeit gehören.

#### Fremde Substanzen im käuflichen Zink und deren Einfluss.

Das käufliche Zink ist niemals rein, es kann Kohlenstoff, Schwefel, Mangan, Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Cadmium, Blei und Eisen enthalten. Die drei letzteren Metalle sind die gewöhnlichen Begleiter des käuflichen Zinks. So fanden Wittstein in drei Sorten käuflichen Zinks (a. b. c.) und Jacquelin in einem andern Zink (d.):

	a.	b.	c.	d.
Zink . . . . .	96,27	99,05	98,76	99,17
Blei . . . . .	3,33	0,27	0,91	0,68
Cadmium . . . . .	0,30	0,23	0,16	—
Eisen . . . . .	0,10	Spur	0,17	0,14
Kohlenstoff . . . . .	—	—	—	0,003.

Beim Auflösen des käuflichen Zinks in verdünnter Schwefelsäure bleiben schwarze Flocken zurück; sie betragen nach einer Beobachtung bei schlesischem Zink 2 Proc., nach Rodwell <sup>1)</sup> in vier verschiedenen Proben 1,30 bis 1,37 Proc., aus schwefelsaurem Blei (0,5 Proc.), Kohlenstoff und einer

<sup>1)</sup> Chem. News. Jan. 1861. Nr. 57.

Spur Eisen bestehend. G. Barruel erhielt aus einem solchen Rückstande im Kohlentiegel eine Legirung von 58,6 Proc. Zinn, 34,5 Blei, 5,5 Schwefel mit Spuren von Eisen und Mangan.

Das unreine, besonders das eisenhaltige Zink, löst sich leichter in verdünnter Schwefelsäure, als das chemisch reine (Delarive). Dass dabei das rasche oder langsame Erkalten namhaft Einfluss übt, ist schon S. 486 hervorgehoben worden.

Den Einfluss der verschiedenen beigemengten Metalle und die Zusammensetzung käuflichen Zinks auf seine Güte haben früher Karsten, neuerdings Storer u. A. zu ermitteln gesucht.

**Schwefel.** Karsten fand bei den Analysen von den zahlreichen Zinkproben, die er untersuchte, niemals eine Spur Schwefel, während nach Alfred Taylor Schwefel in dem käuflichen Zink gewöhnlich enthalten sein soll. Dies bestätigten Eliot und Storer<sup>1)</sup>, welche in allen verschiedenen, von ihnen untersuchten Zinksorten kleine Mengen von Schwefel nachwiesen.

**Arsenik.** Karsten hatte gewisse Sorten von schlesischem Zink, in Blechen, welche sich nicht, ohne zu brechen, aufrollen liessen, in Verdacht eines Arsenikgehalts, wovon sich jedoch keine Spur nachweisen liess. Dagegen will Schaeuffele<sup>2)</sup> in verschiedenen Sorten käuflichen Zinks Arsenik nachgewiesen haben, und bestimmte ihn nach der Methode von Jacquelain (Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure, Durchleiten des daraus entwickelten, den Schwefel als Schwefelwasserstoff enthaltenden Gases durch eine Auflösung von Gold) mit folgendem Resultate:

Schlesisches Zink . . . . .	0,0085	Arsenik
Zink von Vieille montagne . . . . .	0,00522	„
Zink von der Corfali-Grube . . . . .	0,00457	„
Französisches Zink . . . . .	0,019	„

in 1000 Theilen Zink.

Eliot und Storer, welche mit grösster Sorgfalt das Zink auf Arsenik untersucht haben, halten die Methode von Schaeuffele für unzureichend, und folglich seine Resultate für ungenau. Sie kommen nach einer langen Reihe von Versuchen zu dem Schlusse, dass das meiste Zink des Handels entweder gar kein, oder doch so wenig Arsenik enthält, dass er mit den empfindlichsten Hilfsmitteln nicht mehr nachgewiesen werden kann. Eine Probe Zink von Vieille montagne wurde vollkommen arsenikfrei, in einem andern nur Spuren von Arsenik gefunden. Arsenik wurde ferner gefunden: in schlesischem Zink, in einem Zink aus Blende nach dem

<sup>1)</sup> Eliot and Storer, on the impurities of commercial Zinc with reference to the Residue insoluble in Dilute Acid, to Sulphur and to Arsenic. — *Memoirs Americ. Acad. Art and Sciences, New Series Vol. VIII, 1860.*

<sup>2)</sup> Karsten's Archiv 1842, Bd. XVI, S. 597 ff.

englischen Processe von den Mines-Royal-Hütten zu Neath, im Zink aus Blende nach dem schlesischen Processe von Dillwyn u. Comp. in Swansea, im Zink aus der Gegend von Wrexham, aus Kieselzinkerz gewonnen, im Zink von Vivian aus Swansea; sehr viel enthielt das Zink von rothem Zinkerz von New-Jersey. Von vier Proben englischen Zinks war das von Vivian am meisten arsenikhaltig: 200 Grm. davon gaben in weniger als 10 Minuten einen starken Arsenikspiegel, der nach einigen weiteren Minuten zur Entwicklung des bekannten Knoblauchgeruchs hinreichte. Proben von pennsylvanischem Zink waren theils arsenikfrei, theils nicht. Ein Theil des Arsens bleibt mit dem in Schwefelsäure unlöslichen Rückstande des Zinks verbunden.

**Zinn** ist von Eliot und Storer im Zink von New-Jersey und von Vivian mit Evidenz nachgewiesen, in anderen Zinksorten in kaum erkennbaren Spuren gefunden worden. Nach Karsten ist 1 Proc. Zinn vollkommen hinreichend, das Zink bei der Temperatur, bei der es sonst geschmeidig ist, spröde zu machen, so dass es bei einer noch niederen Temperatur ausgewalzt, beim Aufrollen Kantenrisse zieht.

**Wismuth, Antimon und Silber** konnten in dem von Karsten untersuchten schlesischen Zink nicht aufgefunden werden.

**Kupfer.** Eliot und Storer konnten dieses Metall nur in einer einzigen Zinksorte, nämlich in der von New-Jersey nachweisen, Karsten in gar keiner. Er fand, dass der Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Proc. Kupfer das Zink merklich härter und spröde macht, so dass es sich nur schwierig rollen lässt, dabei gern an den Kanten einreißt und nicht gefalzt werden kann, ohne zu brechen.

**Eisen.** Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher sich Eisen und Zink verbindet, der unvermeidlichen Anwendung eiserner Geräthschaften u. s. f. ist es natürlich, dass kaum je ein eisenfreies Zink im Handel vorkommt. Der höchste Eisengehalt, den Karsten beobachtete von 0,24 Procent, ist keineswegs der höchste überhaupt, denn in einer Probe Zink aus den Walzwerken von Lemanski in London, die sich zum Walzen unbrauchbar erwies, fand der Verfasser 1,4 Proc. Eliot und Storer fanden im Zink von New-Jersey 0,21 Proc. und im Zinkblech von Berlin 0,05 bis 0,07 Proc. Eisen. Auf dem frischen Bruche der Zinkblöcke giebt sich die Gegenwart des Eisens durch kleine, graue Flecken auf den Spiegelflächen zu erkennen, auch das Eisen vermehrt die Härte des Zinks, und soll bewirken, dass es sich beim Walzen leichter erhitzt, also gern brüchig wird, und öfter abgekühlt werden muss. Das Blech von eisenhaltigem Zink ist, ehe es nachgelassen wird, sehr ungeschmeidig und schwer zu biegen. Nach Karsten ist die Gegenwart des Eisens besonders dann nachtheilig, wenn zugleich Blei vorhanden ist. Bei zum Walzen bestimm-

tem Zink sollte, nach Karsten, der Eisengehalt niemals 0,2 Proc. überschreiten, und der gleichzeitige Bleigehalt niemals höher sein, als in den besten Sorten Zink. — Durch Umdestilliren in thönernen Retorten kann das Zink gänzlich vom Eisen befreit werden, vorausgesetzt, dass die Berührung mit diesem Metall überhaupt vermieden wird.

**Kadmium.** Das rohe Zink ist nie frei von Kadmium, da aber dieses Metall viel flüchtiger ist und leichter oxydirt wird als Zink, so lässt sich dieses schon durch längeres Schmelzen in einem Flammofen davon befreien. Aus den Untersuchungen, welche Mentzel 1829 auf den Lydognia-Hütten in Oberschlesien über das Verhalten des kadmiumhaltigen Zinks anstellte, geht hervor, dass das Zink durch Kadmium im Allgemeinen an Weichheit verliert, dass jedoch eine Legirung aus 85 Proc. Zink und 15 Proc. Kadmium existirt, welche sich ohne Schwierigkeit zu Blechen von 1 Linie Stärke auswalzen lässt, und auffallender Weise weicher sein soll, als die Legirungen mit nur 10 und 5 Proc. Kadmium. Es ist übrigens nicht anzunehmen, dass der geringe Gehalt an Kadmium in dem käuflichen Zink einen merklichen Einfluss ausübe.

**Blei** gehört unter die sehr gewöhnlichen, wenn nicht ständigen Beimengungen des Zinks. Karsten fand den Bleigehalt von 0,3 bis 0,2 Proc., Eliot und Storer, wie in der folgenden Tabelle:

Zink von	Proc. Blei.
Schlesien . . . . .	1,460
Vieille Montagne . . . . .	0,292
New-Jersey (aus rothem Zinkerz) . . . . .	0,079
Pennsylvanien (aus Kieselzinkerz) . . . . .	0,000
Vieille Montagne (in der Münze der Verein. Staaten gebrauchte Sorten) . . . . .	0,494
Paris (als rein verkauft) . . . . .	0,106
Berlin (gewalzt) . . . . .	1,297
Wrexham (von Kieselzinkerz) . . . . .	1,192
Mines-Royal (von Blende) . . . . .	0,823
Dillwyn u. Comp. (von Blende) . . . . .	1,661
Vivian . . . . .	1,516

Wenn man Zink und Blei zusammenschmilzt, so scheiden sie sich wieder mehr oder weniger vollständig während des Erkaltes; wenn man ferner bleihaltiges Zink längere Zeit ohne umzurühren in Fluss hält, so folgt das Blei seiner Neigung sich abzusetzen. Es gelingt jedoch nie, es auf diese Weise vollständig abzuscheiden.

Matthiessen und Bose haben dem Verfasser folgende Versuche über diesen Punkt mitgetheilt:

Sie schmolzen Zink und Blei in verschiedenen Verhältnissen in einem hessischen Tiegel unter ständigem Umrühren eine Viertelstunde lang mit

einem Pfeifenstiel zusammen, und liessen das Gemisch eine halbe Stunde lang ruhig stehen, während sie es durch eine auf die Oberfläche gerichtete Gasflamme unterdessen in Fluss erhielten. Sie gossen dann die jedesmalige Mischung in eine poröse Form aus, welche zuvor in einem grossen, mit Sand gefüllten Tiegel zur Rothgluth erhitzt wurde. Jeder Guss wog etwa 300 Grm. bei 25 Millim. Durchmesser und 100 Millim. Dicke. Im Allgemeinen brauchte unter diesen Umständen das Metall zwei Stunden Zeit, bis es zum Abkühlen erstarrte, und man fand, dass eine längere Abkühlungszeit keinen weitem Einfluss auf den Versuch habe. Nach dem Erstarren zerschlug man diese gewonnenen Zaine mit dem Hammer in zwei Hälften, und nahm von jeder Hälfte eine Probe aus der Mitte unter Vermeidung der Aussenwände, zu folgenden Analysen:

Blei 50	Proc.	}	unteres Ende Zink	1,62	Proc.
Zink 50	"		oberes Ende Blei	1,22	"

Blei 66,6	Proc.	}	oberes Ende Zink	1,62	Proc.
Zink 33,3	"		unteres Ende Blei	1,20	"

Blei 4	Proc.	}	oberes Ende Blei	1,20	Proc.
Zink 96	"		unteres Ende Blei	1,17	"

Blei 96	Proc.	}	oberes Ende Zink	1,63	Proc.
Zink 4	"		unteres Ende Zink	1,79	"

Ganz analoge Versuche wurden mit Zink und Wismuth unter folgenden Resultaten gemacht:

Wismuth 50	Proc.	}	oberes Ende Wismuth	2,42	Proc.
Zink 50	"		" " "	2,48	"
			unteres Ende Zink	13,85	"

Wismuth 50	Proc.	}	oberes Ende Wismuth	2,39	Proc.
Zink 50	"		unteres Ende Zink	8,65	"

Wismuth 80	Proc.	}	oberes Ende Zink	14,0	Proc.
			" " desgl.	14,1	"
Zink 20	"		unteres Ende desgl.	12,93	"
			" " desgl.	13,1	"

Wismuth 80	Proc.	}	oberes Ende Zink	16,3	Proc.
Zink 20	"		unteres Ende desgl.	13,3	"

Wismuth 80	Proc.	}	oberes Ende Zink	14,1	Proc.
Zink 20	"		unteres Ende desgl.	8,8	"

Wismuth 5	Proc.	}	oberes Ende Wismuth	2,38	Proc.
Zink 95	"		unteres Ende desgl.	2,40	"



Matthiessen und Bose ziehen aus diesen Versuchen den Schluss, dass bei der Temperatur der dabei angewendeten Gasflammen das Zink nur 1,2 Proc. Blei und das Blei nur 1,2 Proc. Zink auflöst; ferner, dass unter denselben Umständen das Zink 2,4 Proc. Wismuth, das Wismuth dagegen 9 bis 14 Proc. Zink auflöst.

Karsten hat die Vermuthung ausgesprochen, das Blei könne in zweierlei Zuständen im Zink vorhanden sein: einmal wirklich mit dem Zink verbunden und vollständig darin aufgelöst, dann als unlösliche Zink-Bleilegirung, nur mechanisch im übrigen Zink vertheilt. Die beiden Zustände seien bedingt durch die Art, wie das bei hoher Temperatur geschmolzene Metall abgekühlt wird; bei rascher Abkühlung entspreche es dem ersteren, bei sehr allmählicher Abkühlung dem letzteren Zustande. In jenem Falle sei das Metall hart, und löse sich leicht in verdünnter Schwefelsäure unter Hinterlassung eines pulverigen Bleirückstandes; in diesem Falle sei das Zink weich und löse sich schwieriger in Schwefelsäure, während ein etwas zinkhaltiges Blei als flockiger oder bandförmiger Absatz zurückbleibe, welcher nur durch lange fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure von seinem Zinkgehalt zu befreien sei. In Bezug auf den Einfluss des Bleies auf die Weichheit und Walzbarkeit des Zinks besteht Verschiedenheit der Ansichten. Man hat Zink mit 3 Proc. Blei ohne Risse zu Blech gewalzt, und behauptet, dass stark bleihaltiges Zink sich leichter walzen lasse als reineres, dass aber seine Zähigkeit der des reineren Zinks nachstehe. Karsten versichert dagegen, dass ein Gehalt von  $11\frac{1}{2}$  Proc. Blei das Zink für die meisten Anwendungen unbrauchbar mache, und wies darauf hin, dass die verschiedenen Zustände des Bleies darin einen entschiedenen Einfluss ausüben. Da aber die Dehnbarkeit des Zinks sehr von der Temperatur abhängig ist, unter der man es behandelt hat, so ist sehr denkbar, dass Karsten als Einfluss des Bleies angesehen, was lediglich Einfluss der Temperatur ist.

Bei der Herstellung der zum Walzen bestimmten Zinkblöcke sucht man das Blei soviel als möglich abzuschneiden, und schmilzt es zu diesem Zwecke in grossen Flammöfen, deren Sohle von der Feuerbrücke ab nach hinten geneigt ist, so dass dadurch eine Art Sumpf oder Vertiefung entsteht, an deren Boden sich ein grosser Theil des Bleies ansammelt, von wo es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Wenn beim Ausgiessen der Blöcke aus Versehen Blei mitgeschöpft wird, so zeigt sich dies nach dem Auswalzen der Blöcke in Streifen. Man trägt bei diesem Guss die Rohzinkstücke nicht auf einmal, sondern allmähig ein, und legt sie auf die seichteste Stelle der Sohle hinter der Feuerbrücke, von wo sie allmähig niederschmelzen. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass die Temperatur beim Schmelzen weit unter der Entzündungstemperatur des Zinks sein muss.

## Legirungen aus Kupfer und Zink.

## Im Allgemeinen.

Die Legirungen aus Kupfer und Zink, von denen das Messing die bekannteste und wichtigste ist, unterscheiden sich durch eine ihnen eigenthümliche, oft ins Goldgelbe gehende Farbe von den ins Grau- und Braungelbe stechenden bronzeartigen Legirungen des Kupfers mit dem Zinn. Es ist von vornherein darauf aufmerksam zu machen, dass man sich bei diesen Unterscheidungen niemals an den Sprachgebrauch halten darf<sup>1)</sup>, der durchaus unsicher und verwirrt ist. In den Gewerben nennt man z. B. eine vielfach zu geprägten Zimmerdecorationen verwendete Legirung des Kupfers Bronze, obwohl sie nur Zink enthält u. s. f.

Kupfer und Zink verbinden sich in jedem Verhältnisse zu homogenen Legirungen unter Wärmeentwicklung. Die Anzahl derjenigen unter den möglichen Legirungen, welche im praktischen Leben Bedeutung gewonnen haben, ist sehr beträchtlich, und ihre Unterscheidung, wie bei den Kupferlegirungen im Allgemeinen, durch die grosse Unsicherheit der Bezeichnung erschwert. So sind z. B. die Namen Tombak, Prinzmetall, Semilor und Mannheimer Gold bei Einigen synonym für die Legirungen aus 85 Gewichtstheilen Kupfer und 15 Zink; während Andere nur Prinzmetall und Mannheimer Gold als synonym gelten lassen und auf eine Legirung von 75 Kupfer und 25 Zink beziehen. Wieder Andere lassen das Semilor aus 71½ Kupfer und 28½ Zink, dagegen das Mannheimer Gold aus beziehungsweise 80 und 20 bestehen; noch Andere erklären Semilor und Mannheimer Gold für einerlei, und zwar für eine Legirung des Kupfers mit 10 bis 12 Proc. Zink und 6 bis 8 Proc. Zinn. Unter Messing schlechthin versteht man mehrentheils die Legirung von ungefähr 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink.

Die Eigenschaften, welche diese Legirung für das praktische Leben so werthvoll machen, sind die folgenden: Das Messing ist härter als Kupfer, und widersteht daher der Abnutzung besser. Es besitzt in hohem Grade Dehn- und Hämmerbarkeit, so dass es zu den dünnsten Blechen ausgewalzt, durch Treiben und unter dem Anwurf in jede Form gebracht, und endlich zu dem feinsten Draht ausgezogen werden kann; es besitzt ferner die Fähigkeit, die feinsten Vertiefungen der Form wieder zu geben; es widersteht den Einflüssen der Atmosphäre besser als Kupfer, überzieht sich aber, wenn es nicht durch Lack etc. geschützt wird, mit einer schwar-

<sup>1)</sup> Ebenso wenig im Englischen, wo das Wort „brass“ bald mehr, bald weniger ausschliessend für die Zink-, bald für diese und die Zinnlegirungen gemeinschaftlich gebraucht wird. Die ältere Bezeichnung im Englischen ist „latten“, wahrscheinlich = franz. „laiton“.

zen Kruste; es verbindet mit einer gefälligen Farbe eine hohe Politurfähigkeit, und zeichnet sich endlich vor dem Kupfer durch grössere Wohlfeilheit aus. Das falsche Blattgold, welches aus einem etwas kupferreichen Messingblech durch Schlagen wie das echte Blattgold gewonnen und zu einer Dicke von weniger als  $\frac{1}{52900}$  Zoll getrieben wird, ist ein vorzüglicher Beweis für die Dehnbarkeit des Messings. Die Dehnbarkeit des Messings hängt von der Temperatur, von seiner Mischung und von seiner Reinheit, d. h. von dem Gehalte an fremden Metallen, selbst sehr geringen Quantitäten der letzteren ab. Manche Messingsorten sind gar nicht, andere nur in der Kälte, wieder andere nur in der Wärme dehnbar. Bei einer Temperatur, welche noch weit unter dem Schmelzpunkte liegt, ist alles Messing, ähnlich wie das Kupfer, vollkommen spröde, so dass es sich zu Pulver zerstoßen lässt. Zerbricht man einen Messingblock vor der Abkühlung, so ist der Bruch grobfaserig, und säulenartig abgesetzt, beim kalten Messing in der Regel feinkörnig. Nach Berthier kann das Zink durch Verflüchtigung in der Hitze niemals mehr, nach Anderen durch Erhitzen im Wasserstoffstrom ganz oder nahezu vollständig von dem Kupfer geschieden werden.

Bei Metallen, die nach dem Giessen einen faserigen Bruch besitzen, ist die Richtung der Fasern, wenn das Metall in flache Blöcke oder Fasern gegossen wird, stets senkrecht auf den Spiegel des Metalls im Fluss; die Richtung der Fasern ist bei kugelförmigen Gussstücken strahlenartig von einem Mittelpunkte ausgehend; bei Würfeln endlich gehen die Fasern senkrecht auf eine diagonale Fläche. Nach den Beobachtungen von Storer gehört die Tendenz zu einem faserigen Bruche den messingartigen Legirungen an, von 57 oder 58 Proc. Kupfer bis herab zu denen von 43 bis 44 Proc., wo sie allmählig verschwindet. Es ist bemerkenswerth, dass der faserige Bruch am stärksten bei den Legirungen aus gleichen Aequivalenten Kupfer und Zink entwickelt ist, nimmt aber über diese Grenze hinaus an Deutlichkeit des faserigen Bruchs nach beiden Seiten ab, bis er entweder dem des Zinks oder auf der andern Seite dem des Kupfers analog wird. Auf der Seite des Zinks nehmen diese Legirungen die eigenthümliche Beschaffenheit des Zinks an, welche sich besonders bei der Darstellung von Krystallen zu erkennen giebt, am meisten bei den Legirungen von 30 Proc. Kupfer und weniger. Der Bruch dieser nicht mehr gelben, sondern weissen Legirung ist glasartig.

Was die Farbe anbelangt, so nimmt sie bei den Legirungen von Kupfer und Zink, vom reinen Roth des Kupfers mit steigendem Zinkgehalt ab bis zu einem Gehalt der Legirungen von 75 Proc. Kupfer, bei denen ein Stich ins Grüne eintritt. Von da an geht die Farbe ins Gelb, zuletzt ins Weiss des reinen Zinks über. Einige Legirungen, besonders die aus gleichen Theilchen beider Metalle erscheinen nach raschem Abkühlen auf Oberfläche und Bruch schön irisirend von Gelb ins tiefe Violet. Umgekehrt verhält es sich mit der Härte, welche im Allgemeinen mit steigendem Zinkgehalt bis zur höchsten Sprödigkeit zunimmt. Legirungen von

54 Proc. Kupfer leisten selbst bei dünnen Stücken grossen Widerstand beim Brechen und stumpfen die Schneide des Meissels rasch ab. Die Härte des Messings hängt übrigens sehr von der Behandlung ab. Durch langsames Erhitzen wird es weich, weniger zäh, aber dicht. Legirungen mit einem Kupfergehalt zwischen 40 und 54 Proc. in eiserne Formen oder in Wasser gegossen, wo sie rasch abkühlen, besitzen aussen eine wohlbegrenzte gelbe, viel feinere und weichere Lage als das Innere (Storer). Alle messingartigen Legirungen werden durch Ablöschen weich, nicht härter. Bei der Bearbeitung des Messings unter dem Anwurf, einer Bearbeitung, die bei der Herstellung von Messingverzierungen in grossem Massstabe vorkommt, beim Walzen etc., wird die Legirung hart und es ist unerlässlich, das Metall von Zeit zu Zeit durch Ausglühen nachzulassen.

Ueber den Zusammenhang der Eigenschaften der Legirungen des Kupfers und Zinks mit ihrem Mischungsverhältniss sind von verschiedenen Seiten Untersuchungen angestellt worden.

Nach Karsten ändern sich Glanz, Farbe und Dehnbarkeit nach folgender Uebersicht:

Ordnungs- nummer.	Zusammen- setzung.		Spec. Gew.	Glanz.	Dehnbarkeit.	Farbe.
	Procente					
	Kupfer.	Zink.				
1.	86,3	13,7	8,7055	Metallglanz	weniger als Tombak	fast wie Tombak
2.	84,0	16,0	8,6390	„	wie Rothmetall	fast wie Rothmetall
3.	80,6	19,4	8,6796	„		röthlich ins Messinggelbe
4.	75,9	24,1	8,6095	„		
5.	73,8	26,2	8,5821	„	von Messing nicht mehr verschieden	
6.	67,5	32,3	8,4996	„		
7.	60,0	40,0	8,3751	„	ebenso	ebenso
8.	59,0	41,0	8,2292	„		
9.	52,0	48,0	—	„	ziemlich spröde	schön gold- farbig.
10.	46,5	35,5	—	„	ziemlich dehnbar, wird aber durch Hämmern sehr spröde	
11.	44,0	56,0	—	kaum noch metallisch	höchst spröde mit muschligem Bruch	
12.	35,5	64,5	—	lebhaft metallisch	noch spröder	
13.	24,8	75,2	—		spröde, schwach dehnbar, körniger Bruch	
14.	21,0	79,0	—		wie Nr. 13	
15.	14,7 <sub>5</sub>	85,3	—			
16.	11,2	88,75	—		spröde mit feinkör- nigem Bruch	
17.	9,5	90,5	—		beginnende Walz- barkeit	

Aehnliche Versuche hat Mallet angestellt, der die Eigenschaften der Legirungen nicht bloss mit der procentischen, sondern auch mit der Zusammensetzung nach Aequivalenten vergleicht.

Ordnungs- Nummer.	Zusammensetzung.			Spec. Gew.	Farbe.	Stufe des Farben- tons.	Bruch.	Absolute Festigkeit. Tonnen engl. für 1 Q. Zoll.	
	Aequiva- lente.	Procente							
		Kupfer.	Zink.						
1.	Kupfer.	—	—	8,667		—	—	24,6	
2.	Cu <sub>10</sub> Zn	90,70	9,30	8,605	rothgelb	1.	grob krystallinisch	12,1	
3.	Cu <sub>9</sub> Zn	89,80	10,20	8,607	"	2.	fein "	11,5	
4.	Cu <sub>8</sub> Zn	88,60	11,40	8,633	"	3.	" "	12,8	
5.	Cu <sub>7</sub> Zn	87,30	12,70	8,587	"	4.	" "	13,2	
6.	Cu <sub>6</sub> Zn	85,40	14,60	8,591	gelbroth	3.	" faserig	14,1	
7.	Cu <sub>5</sub> Zn	83,02	16,98	8,415	"	2.	" krystallinisch	13,7	
8.	Cu <sub>4</sub> Zn	79,65	20,35	8,448	"	1.	" "	14,7	
9.	Cu <sub>3</sub> Zn	74,58	25,42	8,397	blassgelb	—	" "	13,1	verhält sich wie Messing
10.	Cu <sub>2</sub> Zn	66,18	33,82	8,299	volles Gelb	1.	" "	12,5	röther als Messing
11.	Cu Zn	49,47	50,53	8,230	"	2.	grob "	9,2	ziemlich walzbar, kalt
12.	Cu Zn <sub>2</sub>	32,85	67,15	8,283	tiefgelb	—	" "	19,2	
13.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>17</sub>	31,52	68,48	7,721	silberweiss (?)	1.	krystallinisch	2,1	} spröde
14.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>18</sub>	30,30	69,70	7,836	"	2.	glasig krystallinisch	2,2	
15.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>19</sub>	29,17	70,83	8,019	silbergrau	3.	krystallinisch	0,7	
16.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>20</sub>	28,12	71,88	7,603	aschgrau	3.	glasig	3,2	
17.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>21</sub>	27,10	72,90	8,058	silbergrau	2.	krystallinisch	0,9	
18.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>22</sub>	26,24	73,76	7,882	"	1.	" "	0,8	
19.	Cu <sub>8</sub> Zn <sub>23</sub>	25,39	74,61	7,443	aschgrau	4.	fein krystallinisch	5,9	sehr wenig dehnbar
20.	Cu Zn <sub>3</sub>	24,50	75,50	7,449	"	1.	" "	3,1	spröde
21.	Cu Zn <sub>4</sub>	19,65	80,35	7,371	"	2.	" "	1,9	
22.	Cu Zn <sub>5</sub>	16,36	83,64	6,605	sehr dunkelgrau	—	" "	1,8	spröde
23.	Zink	—	—	6,895	"	—	—	15,2	

Bemerkungen. Die Ziffern der 7. Columnne geben die Abstufungen der Töne der daneben in Columnne 6 bezeichneten Farben. — Die specifischen Gewichte sind unmittelbar nach dem Ausgiessen in die gusseisernen Formen, also von der unbearbeiteten Legirung genommen; ebenso die absolute Festigkeit an Prismen von  $\frac{1}{4}$  Q.-Zoll Querschnitt.

Mallet stellte die Legirungen in einem geschlossenen, gebogenen, schmiedeeisernen, aus- und inwendig mit einer Mischung aus Graphit beschlagenen Rohre dar. Der Apparat, welcher den freien Luftzutritt nicht zuließ, wurde während des Schmelzens fortwährend bewegt, und das Metall nach geschehener Legirung in einer gusseisernen Form zu einer langen, dünnen Schiene ausgegossen. Man stellte jedesmal etwa 7 Pfund Legirung dar, und zwar mit der Vorsicht, dass man das Zink nur allmählig zu dem Kupfer brachte. Wo ein Zweifel über die Zusammensetzung bestand, unterwarf man die Legirung der Analyse.

Mallet bemerkt, dass die gelbe Legirung  $\text{Zn}_2\text{Cu}$  durch den Zusatz von  $\frac{1}{8}$  Aequivalent Zink weiss und spröde werde.

Das Kupfer hat ein höheres specifisches Gewicht als das Zink; man sieht jedoch, dass das specifische Gewicht der Legirungen zwar im Allgemeinen mit dem Kupfergehalt zunimmt, aber nicht streng proportional. Die grössten Abweichungen sind zwischen  $\text{Cu}_8\text{Zn}_{17}$  und  $\text{Cu}_8\text{Zn}_{23}$ .

Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde stets unmittelbar nach dem Ausgiessen und Erkalten in der Eisenform vorgenommen. Man beobachtete jedoch, dass sich einige sehr merklich durch Walzen verdichteten, woraus Mallet geneigt ist, zu schliessen, dass die rasche Abkühlung der Eisenform ähnlich wie das Abschrecken in kaltem Wasser wirkt.

Crace-Calvert und Johnson <sup>1)</sup> haben das Verhältniss der Festigkeit zur Zusammensetzung zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht.

Nr.	Aequivalente.	Procente		Druck. Pfd.	Tiefe des Eindringens. Millimeter.
		Kupfer.	Zink.		
1.	$\text{Zn Cu}_5$	85,95	17,05	2050	3,5
2.	$\text{Zn Cu}_4$	79,56	20,44	2250	3,5
3.	$\text{Zn Cu}_3$	74,48	25,52	2250	3,5
4.	$\text{Zn Cu}_2$	66,06	33,94	2270	3,5
5.	$\text{Zn Cu}_1$	49,32	50,68	2900	3,5
6.	$\text{Cu Zn}_2$	32,74	67,26	1500	0
7.	$\text{Cu Zn}_3$	24,64	75,36	1500	0,5
8.	$\text{Cu Zn}_4$	19,57	80,43	2000	etwas tiefer
9. a.	$\text{Cu Zn}_5$	16,30	83,70	7000	0
9. b.	desgl.	desgl.	desgl.	1500	2,0

Sie nehmen bei Nr. 1 bis 5 incl. als Mass der Festigkeit die Belastung, unter welcher eine Stahlspitze bis auf eine Tiefe von 3,5 Millim.

<sup>1)</sup> *Memoirs lit. et philos. Soc. Manchester*, T. XV.

eindringt. Nr. 6 widerstand ganz; von da ab war diese Tiefe von 3,5 Millim. nicht mehr erreichbar. Nr. 8 und 9 a. zersprangen bei der dabei stehenden Belastung in Stücke.

Crookewit<sup>1)</sup> setzte dreierlei Legirungen durch Schmelzen im Graphittiegel zusammen, goss die gut umgerührte Masse aus nachdem sie theilweise erstarrt, und analysirte das Product, um die Zusammensetzung mit den Eigenschaften und dem angewendeten Mischungsverhältniss zu vergleichen. Er fand in 100 Gewichtstheilen:

	a		b		c	
	berechn.	gefunden	berechn.	gefunden	berechn.	gefunden
Kupfer . . . . .	36,88	36,19	59,36	59,14	66,16	65,44
Zink . . . . .	63,12	63,81	40,64	40,86	33,84	34,56
nach der Analyse	Cu <sub>3</sub> Zn <sub>5</sub>		Cu <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub>		Cu <sub>2</sub> Zn	
„ „ Synthese	Cu Zn <sub>2</sub>		Cu Zn		Cu <sub>2</sub> Zn.	

a. Blendend weiss, feinblättrig krystallisirt, fettig (?) anzufühlen. b. Aeusserst hart, aber nicht spröde; Bruch grob krystallinisch; Farbe hellgelb, völlig wie die des französischen grünen Goldes. c. Härter und spröder als b., von hellgelber Farbe und deutlich grünlichem Schein.

Endlich fand Forbes in zwei Legirungen in 100 Thln.:

	a	b
Kupfer . .	46,5	56,9
Zink . . .	53,5	43,1

a. Glänzend weiss; spröde; Specif. Gewicht 8,09, entspricht nahe der Formel Cu<sub>7</sub> Zn<sub>3</sub>. b. Gelb, krystallinisch brüchig; Specif. Gewicht 7,94 entspricht nahezu Cu<sub>4</sub> Zn<sub>3</sub>.

Was die Constitution der Kupferzinklegirungen anbelangt, so hat man sich bis dahin der Ansicht zugeneigt, dass ihnen chemische Verbindungen nach bestimmten Aequivalentverhältnissen zu Grunde lägen, so zwar, dass sie entweder diese Verbindungen selbst, oder Gemische solcher Verbindungen mit einem der Metalle oder untereinander selbst darstellten. Dieser Ansicht steht allerdings die Thatsache zur Seite, dass sich die Eigenschaften nicht stetig, sondern sprungweise bei regelmässiger Zunahme des einen oder anderen Bestandtheils ändern, was sich sehr natürlich aus der jedesmaligen Annäherung zu den verschiedenen Verbindungen von Kupfer und Zink in bestimmten Proportionen als Trägern der charak-

<sup>1)</sup> Erdm. Journal, prakt. Chem. Bd. XLV, S. 91.



teristischen Eigenschaften erklärt. — Im Gegensatz zu dieser Ansicht zieht Storer<sup>1)</sup> aus seinen Versuchen über die Krystallform dieser Legierungen den Schluss, dass sie keine chemischen Verbindungen, sondern lediglich auf Isomorphismus beruhende gegenseitige Vertretungen der constituirenden Metalle seien. Er erhielt nämlich durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in den verschiedensten Verhältnissen und Behandeln des geschmolzenen Gemisches wie bei der Krystallisation des Wismuths, Krystalle von gleichem Aussehen (anscheinend octaëdrische Form, oft verzerrt und aggregirt) für die verschiedenen Legierungen von reinem Kupfer an bis zu denen mit nur 30 Proc. Kupfer.

### Das Messing.

Schon bei einer früheren Gelegenheit, nämlich bei der Geschichte des Zinks, ist darauf hingewiesen worden, dass das Messing ungleich früher bekannt war als das Zink, insofern die Alten die Kunst verstanden, durch Behandeln des Kupfers mit Galmei diesem eine gelbe Farbe zu geben. Denn sie betrachteten die Behandlung mit Galmei lediglich als eine Art Färberei, nicht als eine Legirung des Kupfers. Es ist daher geschichtlich begründet, dass man ursprünglich kein anderes Messing kannte, als das direct aus Galmei bereitete, während diese Methode jetzt so gut wie verlassen und von dem neueren Weg verdrängt ist, wonach man das Messing durch unmittelbares Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink erzeugt.

**Messingbrennen aus Galmei.** Die nachfolgende Beschreibung und Abbildung ist dem nunmehr eingegangenen, aber bis vor wenigen Jahren noch im Betrieb gewesenen Messingwerk Pemberton in Birmingham entnommen.

**Die Oefen.** Der Ofen ist genau von der Einrichtung, wie man sie in alten metallurgischen Werken abgebildet findet. Er besteht aus dem kreisrunden Schmelzraum *m* (Fig. 140 u. 141 a. f. S.) der nach oben mit der feuerfesten Mauer *d* überwölbt, eine in der Hüttensohle gelegene, mit einem gusseisernen Ring *ee* gefütterte Oeffnung „die Krone“ besitzt. Der Boden dieses versenkten Schmelzraumes ist durch die schwere, gusseiserne Platte *aa* mit dem feuerfesten Futter *g* gebildet. In diesem Boden *b* finden sich 12 mit Eisen gefütterte Löcher, welche dem Ganzen die Eigenschaft eines Rostes ertheilen. Die durch diese 12 kleineren Oeffnungen und die grössere *k* in der Mitte fallende Asche und Kohle sammeln sich in dem Aschenfall *n*, welcher durch den seitlich mit ihm verbundenen, mit dem Gewölbe *h* überspannten Raum *c* von aussen zugänglich ist. Dieser Canal *c* dient so-

<sup>1)</sup> Memoirs Americ. Acad., New Series T. VIII, p. 27.

wohl der Luftzufuhr, als zum Ausräumen. Der Ofen hat 3 Fuss 6 Zoll Höhe im Lichten und ebensoviel im Durchmesser und ist in dem massiven

Fig. 140.

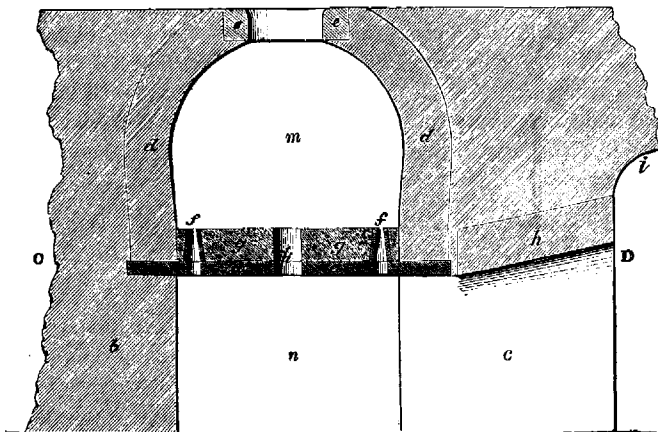
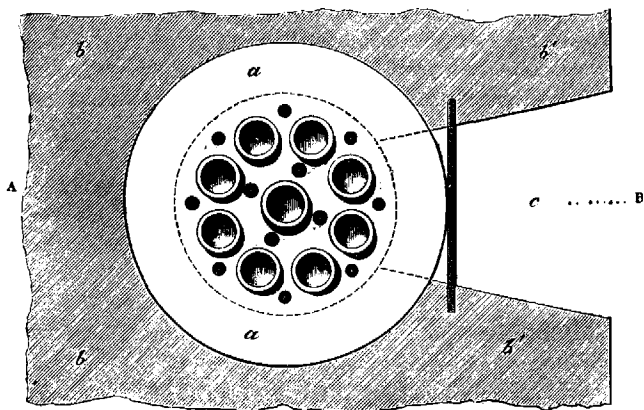


Fig. 141.



..... 3 F. engl.

Mauerwerk *b* eingebaut. Ueber dem gewölbten Eingang *c* ist eine starke Eisenstange quer übergelegt und in die beiden Gewölbpfeiler eingelassen, um mehr Tragkraft zu erzielen. — Solche Oefen liegen mehrere in einer Reihe in dem runden Brennhaus, welches mit einer Backsteinmauer von gleicher Form umgeben ist, die sich nach oben kaminartig zusammenzieht, wie bei dem englischen Zinkofen (S. 544). Dieser kegelartige Mantel, bei den Engländern „howel“ genannt, dient den Oefen zugleich als gemeinschaftlicher Kamin, und man leitet den Luftzug der einzelnen Oefen da-

durch, dass man die Oeffnung *e* mehr oder weniger mit einer eisernen Deckelplatte verschliesst. Wie man sieht, sind die Wände des Schmelzraums *m* nicht senkrecht, sondern etwas nach aussen geneigt, so dass der Ofen sich etwas nach oben erweitert; welche Form, obwohl von anderer Seite widersprochen, doch von dem Werkmeister in Pemberton's Hütte als die übliche und richtige angegeben wird.

**Die Schmelztiegel** sind  $12\frac{1}{2}$  Zoll tief, bei  $8\frac{1}{4}$  Zoll oberem und  $6\frac{3}{8}$  Zoll mittlerem Durchmesser, oben 1 Zoll, im Boden 2 Zoll stark in der Wand, und wie sich von selbst versteht, von feuerfestem Thon. Bei manchen Messingbrennern sind alle 9 Tiegel des Einsatzes gleich, bei anderen der mittlere oder Königstiegel etwas grösser, nämlich  $13\frac{1}{2}$  Zoll hoch bei  $8\frac{1}{2}$  Zoll oberem Durchmesser. Ein Tiegel der letzteren Art fasst 120 Pfd., der kleineren Art 84 Pfd. Messing.

**Die Beschickung** besteht aus 1 Centner fein gemahlenem gebrannten Galmei oder gerösteter Blende und 40 Pfund gemahlener Kohle. Beide Zusätze werden trocken innigst gemischt und durch ein Sieb von 8 Maschen auf den Zoll geschlagen, dann am Boden flach ausgebreitet, mit etwa 2 Gallonen Wasser besprenkt,  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, dann nochmals, aber durch ein weiteres Sieb (8 Maschen auf den Zoll) geschlagen, und mit 66 Pfd. gekörntem Kupfer gemischt. Die Mischung soll hinreichend feucht sein, dass sie sich mit den Händen ballen lässt. Gewöhnlich setzt man Messingabfälle und altes Messing bis zur Hälfte des Gewichts der Mischung zu. — Während der Herstellung dieser Mischung, welche ein für alle Zwecke der Blechfabrikation geeignetes Metall liefert, ist der Brennofen angeheizt und zur Gluth gebracht. Man setzt nun die mit Sorgfalt, aber leicht beschickten Tiegel in der Weise ein, wie die Fig. 141 zeigt, nachdem die grössere Oeffnung in der Mitte mit Thon geschlossen worden ist. Quer über die Tiegel legt man 4 Stücke Kohle, etwa 15 Zoll lang, 8 bis 9 breit, 3 bis 4 stark, in der Art, dass immer ein Ende auf dem mittleren Tiegel, das andere über einem äusseren Tiegel liegt. Man füllt nunmehr den Ofen mit in faustgrosse Stücke zerschlagener Kohle, etwa 3 Ctr., mit der Vorsicht, dass die hinabfallenden Stücke die Tiegel nicht beschädigen. Man lässt die Kohle ruhig sich entzünden und bis auf den Kokerückstand abflammen, was etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde dauert, legt dann die eiserne Deckelplatte auf das Mundloch, so dass nur ein etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll breiter Spalt bleibt, „um die Kokes zu härten,“ wie der Arbeiter sich ausdrückt. Nachdem dieser Zweck erreicht, so stösst man die Kokes in die Zwischenräume zwischen die Tiegel nieder, wobei jedoch sorgfältigst darauf zu sehen ist, dass die Zugöffnungen gehörig frei bleiben. Nach dieser Vorbereitung, nach welcher das eigentliche Schmelzen oder Brennen beginnt, steigert man die Hitze stufenweise, indem man die Deckelplatte von der Gicht mehr und mehr zurückschiebt.

Wenn Alles gehörig seinen Gang geht, so ist die Operation in 10 Stunden beendigt, und man kann nun dazu schreiten, das gebildete

Messing aus den verschiedenen Tiegeln zusammenzugießen, was schon der gleichmässigen Beschaffenheit wegen unerlässlich ist. Zu dem Ende nimmt man zuerst den mittleren Tiegel aus dem Feuer, und rührt seinen Inhalt mit einem spatelartigen Eisenstab gut um; nachdem man dasselbe mit einem zweiten gethan, giesst man seinen Inhalt in den ersten Tiegel und fährt so fort mit dem dritten, vierten u. s. w., aber mit der Vorsicht, dass man das Metall im ersten Tiegel, nach jedem neuern Zugiessen, jedesmal sorgfältig umrührt. Auf diese Art kommt alles Messing der 9 Tiegel in den mittleren und zwar gleichmässig gemischt zusammen, den man nun sauber abschäumt und in die Giessform entleert. Es versteht sich von selbst, dass man jeden Tiegel, sobald er entleert ist, sogleich und noch glühend in den Ofen zurückstellt, weil er sonst reissen würde. Bei dieser Vorsicht stehen gute Tiegel im Durchschnitt 16 Tage lang.

Zur Erzeugung geringerer Messingsorten giebt man unter Beibehaltung der übrigen Verhältnisse obiger Vorschrift 1 Pfd. Kupfer weniger, und fügt dagegen etwas metallisches Zink bei, welches man in kleinen Brocken zu unterst auf den Boden des Tiegels legt und mit der Mischung bedeckt. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass der Tiegel (Königstiegel), in welchem man den Inhalt der übrigen zusammengiesst, besonders an den Seitenwänden gehörig rein sei, und ist daher gut, während der Arbeit die anhängenden Unreinlichkeiten mit dem Spatel fleissig loszuschaben. Diese Unreinigkeiten verhindern nämlich leicht durch ihre Zwischenlagerung die gehörige Vereinigung der Metalltheile, und bewirken so einen Verlust an Messing; es lässt sich dem aber schon dadurch begegnen, dass man den Tiegel vor dem Ausgiessen einigemal gelinde aufstösst.

Man kann annehmen, dass das angewendete Kupfer durch seine Verwandlung in Messing um die Hälfte seines Gewichts zunimmt, und dass das gewonnene Messing, welches mithin aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink besteht, ungefähr dem Gewicht des angewendeten Galmeis gleichkommt. Stets erleidet man einen Verlust von 2 bis 3 Proc.

Bei diesem Process des Messingbrennens aus Galmei findet, wie bei der Destillation des Zinks, eine Reduction des in dem Erz enthaltenen Zinkoxyds statt; diese Reduction tritt aber bei einer Temperatur ein, welche viel niedriger ist, als der Schmelzpunkt des Kupfers. Das Messing kann sich also nur dadurch bilden, dass das glühende Kupfer von den Zinkdämpfen, die es allseitig umgeben, absorbiert, davon durchdrungen wird. Es ist daher wie leicht begreiflich, ein Hauptfehler, wenn die Hitze beim Messingbrennen soweit steigt, dass das Kupfer in Fluss kommt, denn es läuft alsdann an dem Boden des Tiegels zusammen, während die in der oberen Region desselben aus dem Galmei entwickelten Zinkdämpfe auf ihrem Wege kein Kupfer mehr vorfinden, mithin unabsorbirt entweichen und zu Verlust gehen. — Es ist darum sehr viel Aufmerksamkeit bei der Leitung des Feuers nothwendig.

Das Kupfer lässt sich nicht bloss unterhalb seines eigenen Schmelz-

punktes, sondern auch bei einer Temperatur in Messing verwandeln, welche niedriger ist als der Schmelzpunkt dieser Legirung selbst, wovon man sich leicht durch folgenden netten Versuch überzeugen kann:

Man bringe einige Zinkstückchen auf den Boden eines Schmelztiegels, bedecke diesen mit einer Schicht grobgestossenem, feuerfestem Backstein, lege darauf eine Kupfermünze und bedecke diese wiederum mit Kohlenpulver. Wenn man nun den Deckel aufkittet und den Tiegel längere Zeit der Rothglühhitze aussetzt, so findet man nach einiger Zeit die Münze oberflächlich in Messing verwandelt, ohne dass das Gepräge im Mindesten gelitten oder an Schärfe verloren hat. Nur hat die Oberfläche ein etwas krystallinisches Ansehen.

Das aus Galmei gebrannte Messing wurde seiner Zeit von den Knopfmachern dem direct aus Zink dargestellten entschieden vorgezogen, angeblich, weil besser zur (Quecksilber-) Vergoldung und zum Löthen beim Ansätze der Oesen. Geübte Praktiker in der Messingfabrikation zu Birmingham versicherten den Verfasser, dass sie im Stande seien, sofort und mit Bestimmtheit das aus Galmei gebrannte von dem aus Zink bereiteten zu unterscheiden. So wenig man Grund hat, die Vorliebe der Praktiker für die erste Art des Messings zu gewissen Zwecken, welche sich noch heutzutage hier und da in Nachfrage danach geltend macht, als ein blosses Vorurtheil zu bezeichnen, so wenig lässt sich eine Ursache jener angeblichen Verschiedenheit begreifen. Es wäre indessen möglich, dass die Unreinheit und geringe Qualität des Zinks zur Zeit, wo die jetzige Methode der Messinggewinnung aufkam, eine geringere Qualität des Products dieser Methode veranlasste, die sich allmählig mit der Verwendung reineren Zinks verwischte, so dass heutzutage kein bemerklicher Unterschied mehr existirt<sup>1)</sup>.

**Gewinnen des Messings aus metallischem Zink.** In den mechanischen Werkstätten und in den Fällen des kleinen Verbrauchs bedient man sich dazu der Schmelztiegel, in den Messingblechwalzwerken, wo man grosse Quantitäten verbraucht, theils einer Art Flammöfen ohne Tiegel, in deren vertieften Sohle das Messing geschmolzen wird, theils der im vorigen Abschnitt beschriebenen Tiegelöfen.

Das Material ist auch bei dieser Methode neben Zink und Kupfer jederzeit altes Messing, wobei mit Zinn und Blei (Weichloth) gelöthete Abfälle auszuscheiden sind, weil das Zinn das Messing hart und schlecht macht. Das alte Messing nimmt man bis zum Gewicht des zuzusetzenden Zinks. Beim Schmelzen in Tiegeln beschickt man diese zuerst mit dem alten Messing und bringt dies zum Fluss. Alsdann trägt man das Kupfer und das Zink, letzteres in Brocken von Eigrösse, ein; zuerst eine Schicht

<sup>1)</sup> Die in der deutschen Messingfabrikation älterer Art üblichen Kunstausrücke — „Arco“ (Rohmessing), „Mundal“ oder „Munthal“ (Sandform zum Ausgiessen desselben), „Kaliol“ (eiserner Rührstab) — deuten auf eine aus fremden Ländern eingeführte Industrie.

Zink, dann eine Schicht Kupfer, dann eine zweite Schicht Zink, endlich eine zweite Schicht Kupfer. Zwischen die Metallschichten und obenauf als Decke kommt jedesmal eine Lage Kohlenlösch. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Post zu einem gleichmässigen Metallgemisch niedergeschmolzen und kann ausgegossen werden.

In England bedient man sich vielfach der Flammöfen; in Birmingham benutzt man viereckige von 2 Fuss Tiefe und 10 Zoll im Gevierte, in London runde. Der zu dem Kamin führende Fuchs liegt unmittelbar über dem Rand des Ofens. Als Brennmaterial wendet man Kokes an, die wenig Asche und wo möglich nur solche geben, die die Wände des Ofens wenig oder nicht angreift. Wenn das Metall gehörig geschmolzen, so reinigt man die Oberfläche und schreitet zum Ausgiessen. Früher bediente man sich grosser Formen aus behauenen Granitblöcken zum Giessen von Messingplatten zum Blechwalzen; gegenwärtig nimmt man gusseiserne Formen, die man inwendig mit etwas Oel abreibt, und mit Kohlenstaub überbeutelt. Für sonstige Zwecke formt man am besten in Sand. Beim Schmelzen und Giessen des Messings findet stets ein unvermeidlicher Verlust an Zink durch Verflüchtigung statt, auch bei den reinsten Materialien und der grössten Sorgfalt. So fand Storer in den von ihm nach S. 571 aus Zink und Kupfer dargestellten Legirungen nach dem Schmelzen stets 1 bis 2 Proc. Kupfer mehr als zugesetzt worden.

**Zusammensetzung.** Wie schon aus dem über die Gewinnung des Messings Gesagten hervorgeht, ist die Zusammensetzung des im Handel vorkommenden Messings grossen Schwankungen unterworfen von 10 Proc. Kupfer und darüber, auf und ab. So fanden z. B.

	Berthier	Streng	Faisst		D. Phillips		Chaudet	Bruns
Kupfer	65,80	62,24	60,66	66,06	70,16	56,59	65,80	68,21
Zink .	33,80	37,27	36,88	31,46	27,45	38,27	31,80	31,52
Zinn .	0,25	—	1,35	1,43	0,79	3,30	0,15	0,48
Blei . .	0,28	0,59	—	—	0,20	1,08	2,15	—
Eisen .	—	0,12	0,7	0,88	—	1,47	—	0,24
	98,13 Stoll- berg.	100,22 Ocker am Harz	99,63	99,83 von verschiedenen Orten.	98,60 Heger- mühl in Preus- sen.	100,71 Chine- sisches Blech	98,90 zum Drehen und Feilen sehr ge- eignet.	100,45 sog. Oréide.

Die Chinesen scheinen mit der Kunst Messingblech durch Walzen herzustellen, nicht vertraut zu sein; sie scheinen vielmehr das Messingblech zu giessen und zwar in bedeutender Dünne. Die obige, im Labo-

ratorium des Verfassers gemachte Analyse ist von einem direct aus China erhaltenen Muster derartigen Blechs von kaum über  $\frac{1}{16}$  Zoll Stärke. — Das Blei und Zinn, wovon sich in der Regel kleine Mengen nachweisen lassen, scheint von weichgelötheten Stellen der zugesetzten alten Messingabfälle herzurühren.

Unter dem Namen Orëide ist neuerdings eine Legirung aufgekomen, welche vorzugsweise ihrer goldähnlichen Farbe (daher der Name) wegen gepriesen wurde. Wie man aus der Analyse ersieht, weicht sie nicht wesentlich von den gewöhnlichen Messingsorten ab.

Zum Hartlöthen des Messings bedient man sich einer leichtflüssigeren Legirung gleicher Art, die man sich nach Bedürfniss durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Messing mit Zink herstellt und zum Gebrauch körnt.

**Eigenschaften.** Man hat die Beobachtung gemacht, das Verunreinigung mit Antimon, wie mit Zinn von den Löthstellen, das zum Walzen bestimmte Messing sehr verschlechtert, kurz und brüchig macht; dagegen, dass Messing mit etwas Bleigehalt sich leichter drehen lässt, und weniger an den Drehstählen haftet (schmiert). Ein Zusatz von etwa 2 Proc. Blei dürfte für diesen Zweck genügen, und wird am besten erst vor dem Ausgiessen des fertigen Messings zugesetzt, nachdem man den Tiegel aus dem Feuer genommen. (Vergl. die Analyse von Chaudet S. 586). Messing zu Tafeln, welche gravirt werden sollen, Adressschilder u. s. w. wird am besten mit etwas Zinn versetzt, weil es alsdann scharf von dem Stichel losgeht, und der Span sich freier hebt und aufwindet. Messing für Gürtler etc. soll nicht unter  $\frac{2}{3}$  Kupfer enthalten.

Das Messing besitzt die merkwürdige und für viele Anwendungen sehr üble Eigenschaft, hauptsächlich unter dem Einfluss dauernder Vibration kurz, spröde und zuletzt im höchsten Grade brüchig zu werden. Der stärkste Draht kann auf diese Weise in wenigen Wochen dahin kommen, dass er nicht mehr die geringste Biegung verträgt, ohne quer durchzubrechen; Ketten zum Aufhängen von Lampen etc. hat man mehr wie einmal eine so grosse Neigung zum Brechen annehmen sehen, dass sie unter dem blossen Gewicht der Lampen abrissen. Die Erfindung, gewöhnliche eiserne Blitzableiter durch aus Messingdraht geflochtene Seile zu ersetzen, hat in dieser Eigenschaft des Messings ein bedeutendes Hinderniss der Anwendung gefunden. Man sieht nach einiger Zeit, besonders an wagrecht liegenden Stellen der Leitung, an den Dachfirsten etc. die Drahtseile stückweise von dem Wind gebrochen herabhängen. Die nähere Untersuchung dieser Veränderung, welche man eine Zeitlang dem Einflusse der Elektrizität zugeschrieben, bis man die Erfahrung machte, dass sie auch in Fällen, wie bei Lampenketten, vorkommt, wo diese Kraft gänzlich ausgeschlossen ist — erwies, dass sie bei einem solchen Drahtseile von aussen nach innen fortzuschreiten scheint. Alle Drähte zeigten sich bis auf einen kleinen Bruchtheil ihres Querschnitts vollkommen spröde,

aber so, dass die noch weiche Seite stets nach dem Innern oder der Achse des Seils zugekehrt war. Der Bruch ist stets gerade eben, körnig, aber nicht mehr von der Farbe des Messings, sondern fahl, ins Graubraune gehend. Ob und in welchem Zusammenhange damit eine andere Erfahrung der Messingdrahtzieher steht, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Nämlich die Erfahrung, dass hart gezogener Draht, wenn man ihn unmittelbar von der Trommel weg anlässt, zuweilen in Stückespringt. Diese Erscheinung soll nach der Versicherung anderer Praktiker nur bei Draht eintreten, dessen Metall aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink besteht, und üblicher Weise dadurch verhindert werden, dass man den aufgewundenen Draht vorher mit der Hand fasst und wiederholt damit auf einen Tisch oder eine Bank schlägt.

**Beizen und Gelbbrennen.** Durch die Bearbeitung im Feuer oxydirt sich das Messing und überzieht sich mit einer schwarzen vorwiegend aus Kupferoxyd bestehenden Kruste, die des Ansehens wegen beseitigt werden muss. Dies geschieht durch Beizen oder Gelbbrennen, einer Behandlung mit Säuren, welche die Oxydschicht auflösen; damit pflegt in der Regel die Erzeugung eines gewissen Farbentons sowie zuweilen einer für das Auge sehr angenehmen matten Oberfläche (Mattiren) im Gegensatz zu der blankspiegelnden verbunden zu sein. Auch Gegenstände, die nicht aus dem Feuer kommen, also nicht blank gebeizt, sondern nur gefärbt oder mattirt sind, müssen vorher ausgeglüht werden, um Fett und Unreinigkeiten vom Anfassen her zu zerstören, weil sie sonst einen ungleichen Angriff der Beizflüssigkeit bewirken. Die Arbeit zerfällt in das Vorbeizen und in das Gelbbrennen im engeren Sinn.

In Deutschland verwendet man zum Vorbeizen Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit oder ohne Weinstein. Die Schwefelsäure wird mit 10 bis 20 Thln. Wasser verdünnt, oft mehr oder weniger, da es auf eine genauere Concentration durchaus nicht ankommt. Die Schwefelsäure gewährt den Vortheil, dass sie den vom Hartlöthen den Arbeitstücken anhängenden aufgeschmolzenen Borax mit auflöst, der sonst etwas mühsam auf mechanischem Wege entfernt werden muss. Da sie aber dem Messing ziemlich kräftig das Zink entzieht, so macht sie die Farbe der damit behandelten Gegenständen röther und dunkler und ist daher zur Behandlung von Stücken, die nicht eigentlich gefärbt werden, sondern nur vor gebeizt bleiben sollen, nicht geeignet. Im Allgemeinen ist daher die Salpetersäure, mit etwa 10 Thln. Wasser verdünnt, besonders für Gegenstände, die matt und Naturfarben bleiben sollen, vorzuziehen. Der Weinstein ist ohne Einfluss auf die Farbe, aber darum nicht gern angewandt, weil er seiner Schwerlöslichkeit wegen mit 30 Thln. Wasser kochend angewendet werden muss. — Die gebeizten Gegenstände werden wiederholt in Wasser abgespült und mit Sägespänen abgetrocknet, wenn sie nicht weiter behandelt werden sollen; im entgegengesetzten Fall kommen sie zum Gelbbrennen.



Beim Gelbbrennen dienen dieselben Säuren, mit dem Unterschied jedoch, dass Schwefelsäure allein nicht gebraucht werden kann, insofern sie einseitig auf einen rothen Ton wirkt. Man bedient sich entweder der Salpetersäure ohne Zusatz von Schwefelsäure, welche eine rein hellglänzende Oberfläche von ins Grüne stechender Farbe erzeugt, oder mit Schwefelsäure versetzter Salpetersäure, welche einen goldgelben Ton hervorbringt. — Gewöhnlich versetzt man das Säurebad noch mit anderen weniger wesentlichen Zuthaten, nämlich Kochsalz, Kienruss oder Schnupftaback. Das Kochsalz zersetzt sich mit den Säuren, Salzsäure scheidet sich ab und bildet mit einem Theil der Salpetersäure Königswasser. Dies kann insofern von Vortheil sein, als die meisten Messingsorten etwas Zinn enthalten, welches durch Salpetersäure sich in Zinnoxid verwandelt und weil darin unlöslich, als Verunreinigung an der Oberfläche des Metalls haften bleibt, während es sich in kochsalzhaltiger Säure löst. Die Wirkung der organischen Substanzen ist bis jetzt nicht genügend erklärt; Heeren ist geneigt sie der reichlicheren Entwicklung von salpetriger Säure zuzuschreiben. Der Kienruss ist nie völlig frei von öligen empyreumatischen Theilen, die leicht der Metalloberfläche anhängen und bei manchen Nacharbeiten, namentlich beim Vergolden stören. Für diese Fälle ist der Russ natürlich wegzulassen.

Das Waschen und Trocknen erfolgt in derselben Weise wie beim Vorbeizen.

**Mattiren.** Die zum Gelbbrennen dienenden Säuren geben nie die modernen grüngelben und weissgelben Töne; ferner immer nur eine glänzende oder höchstens bei übertriebener Anwendung eine rauhe (verbrannte) Oberfläche von üblem Ansehen, niemals jenes glanzlose Matt vom feinsten, gleichmässigen Korn, wie es zuerst bei den französischen Waaren aufkommen. Man bringt dieses durch Beizen mit Salzen hervor, welche eine den Säuren ähnliche Wirkung besitzen, gewöhnlich mit Alaun oder Weinstein, die letztern in kochender Lösung. — Auch Salmiakgeist soll ausgezeichnet schnell mattiren. Die mattirten Gegenstände sind natürlich rasch abzuspuhlen und zu trocknen.

Das Mattiren und Färben des Messings hat viele Analogie mit der gleichnamigen Behandlung des Goldes und beruht im Wesentlichen darauf, dass die Beizen die Bestandtheile des Messings in verschiedenem Grad angreifen, also an der Oberfläche bald kupferreichere bald zinkreichere Legirungen zurücklassen, welche die verschiedenen Farbtöne und das Korn der Oberfläche bedingen. Aehnlich nimmt eine Legirung von 95 Procent Kupfer mit 5 Proc. Aluminium durch Beizen eine Farbe an, welche so vollständig mit der des feinen Goldes übereinkommt, dass sie selbst bei unmittelbarem Vergleich nicht zu unterscheiden ist.

Etwas abweichend von dem deutschen ist das englische Verfahren, wie es besonders in Birmingham üblich ist. Man beginnt damit, die in der rothglühenden Muffel behandelte Waare in verdünnter Schwefel- oder

Salpetersäure, dann in einem Trog mit stärkerer gebrauchter Salpetersäure von den Mattirbädern vorzubereiten, worauf man abspült und mit Sägespänen abtrocknet. Zum Gelbbrennen auf Glanz beizt man sofort in starker Salpetersäure und reibt die gebeizte Fläche mit der Kratzbürste. Zum Mattiren bringt man die Waare zuerst in Salpetersäure mit  $\frac{1}{3}$  Wasser verdünnt, nimmt sie aber sogleich heraus, wenn die Oberfläche mit einem milchweissen Schaum überzogen erscheint, was nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist, worauf ein Bad mit starker (oft heisser) Salpetersäure und mehrmaliges Abspülen mit Wasser erfolgt. Zuletzt legt man die Gegenstände längere Zeit in eine Lösung von Weinstein, worauf man wiederum abspült und mit warmen Sägespänen abtrocknet. Man will bemerkt haben, dass ein gewisser bräunlicher Ton, den das Messing mitunter unerwünschter Massen annimmt, besonders dann gern zum Vorschein kommt, wenn man bei dem letzten Abtrocknen die Sägespäne kalt statt vorgewärmt anwendet.

Zum Schutz gegen die Atmosphäre pflegt man die fertigen Gegenstände aus Messing mit einem Lack zu überziehen. Oft sucht man die Farbe der Messingoberfläche verschiedenartig zu modificiren. So wird z. B. ein dunkelgrauer Ton durch Eintauchen des Arbeitsstücks in eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder mittelst einer verdünnten wässerigen Lösung von Chlorplatin, oder einer mit Essig vermischten wässerigen Auflösung von Aetzsublimat, oder endlich durch Reiben mit Graphit hervorgebracht. Wenn eine solche Metallfläche mit Lack überzogen wird, so giebt die röthliche Farbe mit diesem Grau einen angenehmen bronzeartigen Ton. Am häufigsten verwendet man zu dieser Bronzierung Aetzsublimat. Er verursacht nur hier und da Schwierigkeiten bei weichgelötheten Stellen, wo das Weichloth mit dem reducirten Quecksilber Amalgam bildet. Der Platinlösung bedient man sich zumeist bei mathematischen Instrumenten, Libellen, Theodoliten etc. Bei dem bunten Messingblech liegt die Farbe nicht in dem Metall, sondern allein in dem Firniss, welcher jedenfalls von der Art sein muss, dass er bei wiederholtem Hin- und Herbiegen des Blechs weder Risse zieht noch abspringt.

Beim Giessen des Messings entstehen, selbst bei grosser Vorsicht, leicht kleine Blasen und Höhlungen, welche später beim Bearbeiten geöffnet und blossgelegt werden. Damit hängen ohne Zweifel die grünen Punkte und Ausblühungen zusammen, welche man nicht selten an fertigen Arbeitsstücken unter dem Lacküberzug zum Vorschein kommen sieht, wahrscheinlich sind nämlich diese Punkte die feinen Ausgänge von Höhlen oder Blasen, die sich mit Säure füllen, und darin Kupfer- und Zinksalze bilden.

### Muntzmetall.

Im Jahre 1832 nahm F. Muntz von Birmingham ein Patent auf eine von ihm erfundene Legirung zu Schiffsbeschlägen, welche seitdem

seinen Namen führen. Sie besteht aus Kupfer und Zink in Verhältnissen, welche zwischen 50 Proc. Zink und 63 Kupfer bis zu 37 Zink und 50 Kupfer schwanken, in der Regel aber um das Verhältniss 60 Kupfer und 40 Zink spielen. Er zieht das fremde Zink dem englischen vor, und sogenanntes „best selected“ (vergl. S. 395) Kupfer. Die in Blöcke gegossene Legirung soll heiss gewalzt und die Bleche durch Beizen in verdünnter Schwefelsäure vom Glühspan befreit und gut gewaschen werden. Dieselbe Legirung ist der Gegenstand eines späteren Patentes von Muntz auf Metall zu Bolzen, Schiffsnägeln und dergl. Er nahm im Jahre 1846 ein drittes Patent auf eine Legirung von 56 Proc. Kupfer,  $43\frac{1}{4}$  Zink und  $3\frac{3}{4}$  Blei, welche aus den reinsten Metallen hergestellt und ganz wie die Legirung des ersten Patents behandelt werden soll. Sie ist wahrscheinlich niemals zur praktischen Anwendung gekommen, doch liess sich nach der Erfahrung des Verfassers ein Messing noch gut auswalzen, welches bei der Analyse 8 Proc. Blei ergab.

Nach Muntz soll aus der nach ihm benannten Legirung das Seewasser das Zink allmählig, aber über die ganze Oberfläche gleichmässig, angreifen, und das Ansetzen von Muscheln und Seethieren etc. verhindern. Faraday fand in einer Probe, die lange dem Seewasser ausgesetzt gewesen, den ganzen Zinkgehalt verschwunden. Was die Gleichmässigkeit des Angriffs betrifft, so hat sich diese durch die neueren Erfahrungen keineswegs bestätigt, da das Seewasser Schiffsbeschläge aus Muntzmetall selbst bei den besten und vorschriftsmässigsten Materialien, löcherig zerfrass. Die Eigenschaft des Muntzmetalls, sich rein von Ansätzen zu erhalten, und sein billiger Preis hat das Kupfer als Schiffsbeschlag in der Handelsmarine vollständig verdrängt; nur in der Kriegsmarine hat man es noch beibehalten.

Die Herstellung des Muntzmetalls ist von der des Messings nicht verschieden, nur pflegt man es aus dem Ofen zuerst in ein mit Thon gefüttertes Gefäss abzulassen, und aus diesem mit Löffeln in die Eisenformen zu schöpfen. Vor dem Ablassen nimmt man Proben aus dem Ofen (ganz wie bei dem Garmachen des Kupfers), die man zu kleinen Barren giesst und heiss durch die Walzen gehen lässt, worauf man den Bruch untersucht. Erscheint dieser dicht und feinkörnig, so ist die Legirung von richtiger Beschaffenheit und kann ausgegossen werden. Ist der Bruch mangelhaft, so setzt man Zink zu und rührt gut um, was man erforderlichen Falls, indem man immer wieder Proben zieht, bis zur genügenden Beschaffenheit des Bruchs wiederholt. Die richtige Beurtheilung der Güte der Legirung aus dem Bruche erfordert viel Erfahrung von Seite der Arbeiter, aber sie ist der einzige verlässige Anhaltspunkt, weil man bei dem Schmelzen stets Blechabfälle und Abhänge von unbestimmter Zusammensetzung aufzuarbeiten hat, so dass man von vornherein nicht sicher auf ein bestimmtes Mischungsverhältniss hinarbeiten kann. Erfahrene Praktiker wollen gefunden haben, dass ein Gehalt von 38 Proc. Zink der der besten Qualität der Legirung entsprechende sei, indem das Metall während ein höherer

Zinkgehalt, zu sehr der Zähigkeit ein geringerer Zinkzusatz zu viel der Haltbarkeit schade.

Das fertige Blech wird, wenn es nachgelassen, in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, mit Flanell und Sand abgerieben, gewaschen und getrocknet <sup>1)</sup>).

### Aichmetall (Sterrometall).

Mit dem Muntzmetall fällt in der Zusammensetzung ein seit 1847 von England gekommenes, oft „*yellow metal*“ genanntes, in der Hitze schmiebares Messing zusammen, welches nach seinem Erfinder Aichmetall genannt wird. Nach Maehs soll es aus 3 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink zusammengesetzt werden. In der That liess sich nach Elsner eine danach zusammengesetzte Probe leicht in der Hitze zu einem Schlüssel ausschmieden; sie besass ein specifisches Gewicht von 8,44 im federharten, von 8,37 im weichen Zustand. Das mittlere specifische Gewicht der Bestandtheile ist 8,08, es findet also beim Schmelzen Zusammenziehung statt; sie besitzt einen lebhaften starken Glanz bei feinem Gefüge. — Man soll das Aichmetall beim Giessen bis zum beginnenden Kochen erhitzen unter Kohlenstaub und dann solange kaltes Metall in Stücken zusetzen, bis die Oberfläche im Tiegel eben aufhört zu spiegeln. — Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	1. Commission des nieder- österreichischen Gewerbe- vereins.	2. Elsner	3.
Kupfer . . . . .	65,03	6016	60,0
Zink . . . . .	34,76	39,71	38,2
Eisen . . . . .	—	—	1,8
	<hr/> 99,79	<hr/> 99,87	<hr/> 100,0
	Aichmetall.	Yellowmetall.	

Die Probe Nr. 3 ist von einem Metall, welches nach dem Ablöschen einen fadigen, röthlichgelben Bruch, unabgelöscht einen kurzen, körnigen mattgelben Bruch besass.

### Rothmetall (Tomback.)

Unter dem Namen Rothmetall ist bei dem Mechaniker eine Legirung zu Zapfenlagern und dergleichen wegen ihres grossen Widerstandes gegen die

<sup>1)</sup> Zum Beschlagen der Schiffe verwendet man Nägel von einer bronzearartigen Legirung. Bei der englischen Kriegsmarine bestehen sie aus:

Kupfer . . . . .	86,82
Zinn . . . . .	9,30
Zink . . . . .	3,88
	<hr/> 100,00

Reibung gebräuchlich; sie fällt in Bezug auf ihre Mischung mit dem sogenannten Tomback zusammen, welcher seiner goldähnlichen Farbe wegen zu nachgeahmtem Goldschmuck, Blattgold, Taschenuhrtheilen etc. verarbeitet wird. Untersuchte Sorten dieser Legirung enthielten 80 bis 90 Proc. Kupfer auf 8 bis 18 Proc. Zink, sind also aus Zink mit 4 bis 10 Thln. Kupfer zusammengesetzt. Rothmetall ist dreh- und dehnbar und wird sonst wie Messing behandelt.

Auf der Pariser Industrieausstellung von 1855 fand sich eine hierhergehörige Legirung als etwas Neues ausgestellt. Der Verfasser fand in einer Probe von einem vergoldeten Theelöffel, dessen Vergoldung leicht mit Salpetersäure abgelöst werden konnte, in 100 Thln.: 87,53 Kupfer und 12,44 Zink neben 0,35 Eisen.

---

## Alphabetisches Register.

---

### A.

Absatz beim Auflösen des Kupfers 460.  
 Aetznatron, Verhalten zu Halbschwefelkupfer 264.  
 Aggregatzustand der Metalle 2.  
 Aichmetall 582.  
 Analyse der Kupferschiefer 347.  
   — der Kupferproducte zu Röraas 342.  
   — der Kupferproducte zu Fahlun 342.  
 Anthracit 43.  
   — Zusammensetzung 123.  
 Antimon, Abscheidung aus Kupfererzen 424.  
   — Verhalten zu Halbschwefelkupfer 262.  
 Antimonhaltige Fahlerze 287.  
 Antimon- und arsenhaltige Fahlerze 288.  
 Arsenik, Abscheidung aus den Kupfererzen 423.  
   — Verhalten zu Kupfer 277.  
   — Bestandtheil des Kupfers 423. 461.  
   — Bestandtheil des Zinks 559.  
   — Verhalten zu Zink 501.  
 Arsenhaltige Fahlerze 287.  
 Aschengehalt des Holzes 72.  
 Atakamit 288.  
 Aufbereitung der Steinkohle, Schlammgräben 166.  
   — der Setzmaschine 167.  
   — zum Verkoken 165.  
 Ausdehnung der Metalle 12.  
 Austrocknen des Holzes, abhängig von der Rinde 70.

### B.

Backen der Steinkohle 109.  
 Baggern des Torfs 83.

Baryt, Verhalten zu Halbschwefelkupfer 265.  
 Bean shot 392.  
 Beizen des Messings 578.  
 Belgische Methode der Zinkgewinnung 535.  
 Best-selected-Kupfer 419.  
   — Gewinnung in Wales 395.  
 Best regule 395.  
 Bisilicate 22. 23.  
 Blasenräumen der Schlacken 27.  
 Blei, Verhalten zu Halbschwefelkupf. 261.  
   — Verhalten zu Kupferoxyd 256.  
   — Bestandtheil des Zinks 561.  
 Bleioxyd, Verhalten zu Halbschwefelkupfer 263.  
   — Verhalten zu Kupfer 254.  
   — „ „ Kupferoxydul 256.  
   — „ „ Schwefelzink 500.  
   — „ „ Zink 489.  
   — „ „ Zinkoxyd 494.  
 Blister Copper 390.  
   — Zusammensetzung 417.  
 Blue metal 394.  
   — Zusammensetzung 409.  
 Borsäure, Verhalten zu Zinkoxyd 493.  
 Bottoms 395.  
   — Zusammensetzung 420.  
 Braunkohlen, Begriff der 102.  
   — Classification der 102.  
   — Specifisches Gewicht 104.  
   — Zusammensetzung 103.  
 Braunkohlenasche 108.  
 Brennen der Kupferschiefer 346.  
 Brennstoffe im Allgemeinen 53.  
   — Eintheilung 66.  
   — gasförmige 205.  
   — Heizkraft nach Rumford 65.  
 Bronze 564.

Bronze, als Schiffsbeschlag 470.  
 Bruch der Metalle 5.  
 Buntkupfererz 285.

## C.

Cake copper 395.  
 Calcination 388.  
 Calorimetrische Heizkraft 54.  
 Cannelkohle 112.  
 — Zusammensetzung der 122.  
 Cementkupfer 457.  
 Clinker bed 392.  
 Close regule 394. 396.  
 Coarse metal 389.  
 Concentrationsschmelzen der Kupferarbeit 390.  
 Cyankalium, Verhalten zu Halbschwefelkupfer 265.  
 — Verhalten zu Zinkoxyd 494.

## D.

Dach (Kupferschiefer) 345.  
 Destillation per ascensum 21.  
 — per descensum 21.  
 — metallurgische 20.  
 — des Zinks aus Muffeln 526.  
 — „ „ aus Röhren 535.  
 — „ „ aus Tiegelrn 542.  
 Dichtpolen 443.  
 Dinasteine 243.  
 Dünnstein 335.  
 — Analyse 354.

## E.

Eisen, Verhalten zu Halbschwefelkupfer 260.  
 — Bestandtheil des käuflichen Zinks 560.  
 Eisenoxyd und Kalk als Schlacke 46.  
 — Verhalten zu Kupfer 256.  
 Eisenoxyde, Bestandtheil der Schlacken 29.  
 Eisensauen 333.  
 — Analyse der 348.  
 — Permsche 367.  
 — Riechelsdorfer 360.  
 Elasticität der Metalle 9.  
 Elektricität, Metalle als Leiter der 10.  
 Englische Methode der Zinkgewinnung 542.  
 Entzündlichkeit der Holzkohle 125.  
 Erze, Begriff der 14.  
 — s. Kupfer- und Zinkerz.  
 Exter's Torfgewinnung, ältere 87.  
 — Torfgewinnung, neuere 88.

## F.

Farbe der Metalle 13.  
 — der Schlacken 28.  
 Fäherze 286.  
 — antimonhaltige 287.  
 — antimon- und arsenhaltige 288.  
 — arsenhaltige 287.  
 Faserkohle 113.  
 Faserkupfer 414.  
 Feathered shot 391.  
 Festigkeit der Metalle 8.  
 Feuerbeständigkeit 2.  
 Feuerfester Sandstein 244.  
 Feuerfeste Steine aus Thon 241.  
 Feuerfester Thon 211.  
 — Deutschlands, Zusammensetzung 216.  
 — Frankreichs, „ 215.  
 — Grossbritanniens, „ 217.  
 — Schlämmen des 212.  
 — Zusammensetzung 213.  
 Feuerfestigkeit, Begriff 220.  
 — der Thone, Bestimmung nach Bischoff 221.  
 — der Thone, Bestimmung nach Otto 223.  
 Filze 77.  
 Fine metal 392.  
 Flaschenglas, krystall. und amorphes 26.  
 Flammöfen der Kupferarbeit 379.  
 Fluss, Begriff von 19.  
 — rother 293.  
 — schwarzer 293.  
 — weisser 293.  
 Flussspath als Flussmittel 46.  
 Formen zu Zinkmuffeln 513.  
 — zu Schmelztiegeln 234.  
 — zu Schmelztiegeldeckel 238.  
 Formsand 244.  
 Fossile Kohlen 96.  
 — Kohlen, Asche der 100.  
 — Kohlen, Bestand der, chemischer 99.  
 Fremde Stoffe im Kupfer 458.  
 — Stoffe im Zink 558.

## G.

Galmei, edler 502.  
 Gang 14.  
 Gangart 14.  
 Garheerd zu Atvidaberg 330.  
 — zu Avesta 330.  
 Garrison 337.  
 Garkrätze, Riechelsdorfer 363.  
 Garkupfer, Permsches 366.  
 — Riechelsdorfer 363.  
 Garkupferkönig 363.  
 Garmachen des Kupfers 266.  
 — des Kupfers zu Atvidaberg 336.  
 — des Kupfers in Wales 391.

Garprobe 337.  
 Garschlacke 336.  
 — von Wales, Zusammensetzung 420.  
 — Riechelsdorfer, Zusammensetzung 363.  
 Garspahn 337.  
 Gase der Kupfererzröstung in Wales 401.  
 — der Holzverkohlung, Zusammensetzung 151.  
 — der Kokeöfen, Zusammensetzung 192.  
 Gasförmige Brennstoffe 205.  
 — Brennstoffe, Generator dazu 207.  
 Gebläseofen nach Deville 240.  
 — nach Sefström 239.  
 Gediogenes Kupfer 284.  
 Gediogenheit 14.  
 Gekrätz in Mansfeld, Zusammensetzung 442.  
 Gelbbrennen des Messings 578.  
 Geräte zur Kupferprobe auf trockenem Wege 290.  
 Geröstetes Kupfererz in Wales, Zusammensetzung 398. 400.  
 Geschmeidigkeit der Metalle 6.  
 Geschichte der Kupfergewinnung 283.  
 — des Messings 474. 571.  
 — der Steinkohle 96.  
 — der Verkokung 159.  
 — des Zinks 474.  
 Gewicht des Holzmaasses 76.  
 Gewinnung des Kupfers s. Kupfergewinnung.  
 — des Messings s. Messingbrennen.  
 — des Torfs 82.  
 — des Zinks s. Zinkgewinnung.  
 Gichtgase, im Mansfeldschen 356.  
 — zu Riechelsdorf 364.  
 Glanz der Metalle 12.  
 Gold, Mannheimer 564.  
 Gold und Silber, Abscheidung aus Kupfer 428.  
 Graphit, Zusammensetzung 231.  
 Graphittiegel 230.  
 — Fabrikation der 232.  
 Grünlandmoor 77.

## H.

Halbschwefelkupfer 250.  
 — Verhalten zu Aetznatron 264.  
 — „ „ Antimon 262.  
 — „ „ Baryt 265.  
 — „ „ Blei 261.  
 — „ „ Bleioxyd 263.  
 — „ „ Cyankalium 265.  
 — „ „ Eisen 260.  
 — „ „ beim Glühen in der Luft 251.  
 — „ „ zu Kalk 265.  
 — „ „ Kohle 260.  
 Halbschwefelkupfer, Verhalten zu kohlen-saurem Natron 265.  
 — Verhalten zu Oxyden des Kupfers 253.  
 — „ „ Salpeter 264.  
 — „ „ Schwefelmetallen, an-deren 250.  
 — Verhalten zu schwefelsaur. Blei 264.  
 — „ „ Wasserdampf 258.  
 — „ „ Wasserstoff 258.  
 — „ „ Zinn 261.  
 — „ „ Zink 261.  
 Hammerbares Kupfer 267.  
 Hartstücke 339.  
 Haufenverkohlung des Holzes 135.  
 — der Steinkohle 173.  
 Heizkraft, Bestimmung der, nach Berthier 60.  
 — Bestimmung der, nach Rumford 56.  
 — der Brennstoffe im Allgemeinen 56.  
 — der Brennstoffe nach Rumford und Hassenfratz 65.  
 — calorimetrische u. pyrometrische 54.  
 Hessische Tiegel 229.  
 Hexsilicate 23.  
 Hochmoore 77.  
 Holz, Elementarbestand 67.  
 — entferntere Bestandtheile 66.  
 — spezifisches Gewicht 72.  
 — Wassergehalt 69.  
 Holzarten, Benennung der 67.  
 — harte, weiche 66.  
 — Wachstum derselben 74.  
 Holzasche 72.  
 — Zusammensetzung der 73.  
 Holzzertrag 75.  
 Holzkohle, Absorptionsvermögen der 126.  
 — Bildung der 125.  
 — Eigenschaften der 125.  
 — Entzündlichkeit der 125.  
 — mineralische 202.  
 — spezifisches Gewicht der 126.  
 — Verbrennungswärme 58.  
 — Zusammensetzung der 127.  
 Holzkohlenmeller 129.  
 — Modification der 132.  
 — Rüstung der 132.  
 Holzmaass, Gewicht des 76.  
 Holzverkohlung 129.  
 — Ausbringen 144.  
 — aus verschiedenen Hölzern 146.  
 — Einfluss der Temperatur 146.  
 — in China 140.  
 — in Haufen 135.  
 — in Meilern 129.  
 — in Meilern, Kosten der 155.  
 — in Öfen 140.  
 — praktische Gesichtspunkte 148.  
 — Theorie der 148.  
 — Zusammensetzung der dabei ent-wickelten Gase 151.



## K.

Kalk und Eisenoxyd als Schlacke 46.  
 — Nachtheil des, bei Kupferprobe auf  
 nassem Wege 455.

— Verhalten zu Halbschwefelkupfer  
 265.

— Verhalten zu Schwefelzink 500.

Kalktiegel 237.

Kammerschale (Kupferschiefer) 345.

Kernbildung zu Agordo 376.

Kerne, Zusammensetzung der 377.

Kernrösten 372.

Kieselerde, Bestandtheil der Schlacken  
 21.

Kieselgalmei 503.

Kieselmalachit 288.

Kieselsaures Zink, Reduction mit Kalk  
 und Kohle 493.

— Zink, Verhalten zu Kohle 491.

Kieselzinkerz 503.

Kobalt, Abscheidung aus Kupfer 426.

Kohlenfutter zu Schmelztiegeln 236.

Kohlenoxyd als Reductionsmittel 17.

— Verbrennungswärme des 58.

Kohlensaure Alkalien, Verhalten zu Zink  
 490.

— Alkalien, Verhalten zu Zinkoxyd 494.

Kohlensäure, Verhalten zu Zink 491.

— Verhalten zu Schwefelzink 499.

Kohlenstoff, Verbrennungswärme 58.

— als Reductionsmittel 16.

— Verhalten zu Schwefelzink 498.

— Verhalten zu Zink 501.

Kokes, Eigenschaften 161.

— Einfluss ihrer Asche 164.

— Einfluss, Bereitung auf ihre Qualität  
 163.

— Schwefelgehalt 164.

— Wassergehalt 162.

— Zusammensetzung 161.

Kokeöfen 173.

— von Appolt 185.

— mit Benutzung der Gichtgase 196.

— von Cox 179.

— von Davis 201.

— Gase der, Zusammensetzung 192.

— geschlossener 177.

— Gichtgase, Benutzung der 194.

— von Jones 183.

— von Seraing 196.

Kuflerarbeit s. Kupfergewinnung.

Kupfer, arsenhaltiges 461.

— chemische Eigenschaft 247.

— Dehnbarkeit 246.

— eisenhaltiges 461.

— gediegenes 284.

— freies im Stein 410.

— Gewinnung des 319.

— hammergares 267.

Kupfer, junges 269.

— käufliches 459.

— Leitungsfähigkeit 281.

— physikalische Eigenschaften 246.

— als Schiffbeschlag 462.

— als Schiffbeschlag, Einfluss des Phos-  
 phors darauf 472.

— spezifisches Gewicht 278.

— spezifische Wärme 246.

— übergares 266. 337.

— Verhalten zu Arsenik 277.

— " " Bleioxyd 254.

— " " Eisenoxyd 256.

— " " in der Hitze 246.

— " " zu Kupferoxydul 256.

— " " Manganhypoxoxyd 256.

— " " Phosphor 275.

— " " Silicium 277.

— " " Stickstoff 275.

— " " schwefelsaur. Blei 255.

— " " Wasserdampf 259.

— im Zink 560.

— Zähigkeit des 246.

Kupfererze 284.

— zu Agordo 373.

— Probiren der, s. Probiren.

— Rösten der, s. Rösten.

Kupfergewinnung zu Agordo 372.

— zu Alderley Edge 455.

— zu Atvidaberg 326.

— zu Atvidaberg, Betriebsergebnisse  
 340.

— nach Bankart 446.

— nach Barruel 456.

— nach Bechi und Haupt 451.

— in Chili 396.

— nach Cobley 453.

— nach Escalle 448.

— in Fahlun 343.

— in Fahlun, Analyse der Producte  
 343.

— in Flammöfen 379.

— in Flammöfen, neuere Processe 433.

— in Flammöfen und Schachtöfen zu-  
 gleich 439.

— in Foldal 448.

— Geschichte der 283.

— in Indien 322.

— in Japan 325.

— in Kaafjordshütten 432.

— zu Linz am Rhein 450.

— zu Linz am Rhein, neuere 450.

— im Mansfeldischen 344.

— zu Prem 365.

— zu Perm, Ausbringen 370.

— zu Perm, Statistik 370.

— zu Riechelsdorf 357.

— zu Röraas 342.

— nach Richardson 454.

— zu Rio tinto 445.

— nach Rivot und Phillips 437.

## Kupfergewinnung in Schweden 326.

- aus Kiesen der Schwefelsäurefabrikation 438.
- nach Stromeyer 453.
- im Ural 365.
- verschiedene Methoden 454.
- in Wales 379.
- „ Wales 1ste Abänderung 392.
- „ „ 2te Abänderung 393.
- „ „ Abscheidung fremder Metalle 423.
- in Wales, Kupfergehalt der Producte 422.
- in Wales, Kupferverlust 430.
- „ „ Theorie 397.

## Kupferglanz 285.

## Kupferhaltiges Roheisen von Perm 367.

## Kupferkies 285.

## Kupferlasur 285.

## Kupferoxyd 248.

- Verhalten zu Blei 256.
- „ „ Bleioxyd 257.
- „ „ Halbschwefelkupf. 253.
- „ „ zur Kieselerde 249.
- natürliches 284.
- Verhalten zu Schwefelblei 257.
- Verhalten zur Thonerde, Kieselerde und Borsäure 249.

## Kupferoxydul 247.

- Verhalten zu Bleioxyd 256.
- „ „ Eisenoxyd und Kieselerde 258.
- Verhalten zu Kieselerde 248.
- „ „ Kupfer 266.
- „ „ Schwefelzink 499.

## Kupferprocesse s. Kupfergewinnung.

## Kupferregen 340.

## Kupferschiefer 344.

- Analyse der 347.
- Brennen der 346.
- Prefsche Zusammensetzung 365.
- Kupfersteinkönig, Zusammensetzung in Riechelsdorf 360.

## Kupferverhüttung s. Kupfergewinnung.

## Kupfervitriol, Mansfelder 352.

## Kupferzinklegirungen 564.

- Eigenschaften 567.
- Zusammensetzung 567.

## Kunsttorf 84.

## L.

## Lech, im Kupferprocess 20.

## Legirung aus Kupfer und Zink 564.

## Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme 10.

- der Metalle für Electricität 10.
- des Kupfers für Electricität 10. 281.
- des Kupfers für Wärme 10.

## M.

## Malachit 284.

## Manganhyperoxyd, Verhalten zu Kupfer 256.

## Mannheimer Gold 564.

## Mattiren des Messings 579.

## Meiler zur Holzverkohlung 129.

## — zur Verkokung der Steinkohle 171.

## Messing 571.

## — Beizen des 578.

## — Brennen des, aus Galmei 573.

## — Eigenschaften 577.

## — aus Galmei 571.

## — Gelbbrennen 578.

## — Mattiren des, s. Mattiren.

## — aus Kupfer und metallischem Zink 575.

## — Zusammensetzung des 576.

## Messingofen zum Brennen aus Galmei 571.

## — zum Schmelzen aus Kupfer und Zink 576.

## Metal 390.

## Metal slag 390.

## Metalle, Aggregatzustand 2.

## — Ausdehnung 12.

## — Bruch 5.

## — edle 15.

## — Elasticität 9.

## — Farbe 13.

## — Festigkeit 8.

## — Feuerbeständigkeit 2.

## — gediegene 14.

## — Geschwindigkeit 6.

## — Krystallisation 4.

## — Leiter der Electricität und Wärme 10.

## — Schmelzbarkeit 2.

## — specifisches Gewicht 4.

## — Undurchsichtigkeit 12.

## — unedle 15.

## — Wärmecapacität 12.

## — Weichheit 9.

## — Zähigkeit 9.

## — Ziehbarkeit zu Draht 7.

## Metallglanz 12.

## Metallurgie, Begriff 1.

## — Geschichte 2.

## Metallurgische Processe 4.

## — Processe, Classification 15.

## Mineralische Holzkohle 202.

## Müser in Baiern 77.

## Monosilicate 23.

## Montefiori Ofen zum Zinkrauschmelzen 557.

## Mooskupfer 415.

## Muffeln zur Zinkdestillation 517.

## Muffelöfen zur Zinkdestillation in England 520.

## Muntzmetall 580.

## N.

Nase, schmelzen mit einer solchen 333.  
 Nebenproducte der Verkokung 203.  
 Nickel, Abscheidung aus den Kupfer-  
 erzen 426.  
 Noberge (Kupferschiefer) 345.

## O.

Oelbildendes Gas, Verbrennungswärme  
 des 60.  
 Ofen mit Gebläse nach Sefström 239.  
 — mit Gebläse nach Deville 240.  
 — als Generator für Braunkohlengase  
 206.  
 — als Generator für Braunkohlengase  
 nach Eckmann 207.  
 — zur Holzverkohlung in Dalfors 141.  
 — zur Kupfergewinnung; Garheerd 330.  
 — " " in Japan 323.  
 — " " Röststadeln in  
 Agordo 374.  
 — zur Kupfergewinnung; Rohschmel-  
 zen in Atvidaberg 326.  
 — zur Kupfergewinnung; Schwarzkup-  
 ferschmelzen 328.  
 Ofen, (Flamm-) zur Kupfergewinnung;  
 Rösten der Erze in Wales 380.  
 — (Flamm-) zur Kupfergewinnung;  
 Rösten des Steins in Wales 383.  
 — (Flamm-) zur Kupfergewinnung;  
 Rösten des Erzes nach Napier 434.  
 — (Flamm-) zur Kupfergewinnung;  
 Schmelzen in Wales 384.  
 — zum Messingbrennen aus Galmei 572.  
 — zum Messingschmelzen aus Kupfer  
 und Zink 575.  
 — zum Torftrocknen zu Lippitzbach 92.  
 — zur Torfverkohlung auf Alexishütte  
 93.  
 — zur Torfverkohlung in Oberndorf 157.  
 — zur Verkokung der Steinkohle, nach  
 Appolt 185.  
 — zur Verkokung der Steinkohle, nach  
 Cox 179.  
 — zur Verkokung der Steinkohle, nach  
 Davis 201.  
 — zur Verkokung der Steinkohle, nach  
 Jones 181.  
 — zur Verkokung der Steinkohle, offene  
 173.  
 — zur Verkokung der Steinkohle zu  
 Seraing 198.  
 — zur Zinkgewinnung; Anwärmen der  
 Muffeln 519.  
 — zur Zinkdestillation; belgische 535.  
 — " " englische 544.  
 — " " kärnthnische 515.  
 — zur Zinkdestillation; schlesische 520.  
 — zur Zinkgewinnung; Rösten der  
 Zinkerze 514. 525. 539. 542.

Ofen zur Zinkgewinnung; Umschmelzen  
 des Rohzinks 528.  
 Ofenverkohlung in Schweden 141.  
 Ore furnace slag 389.

## P.

Permscher Kupferprocess 365.  
 — Kupferprocess, Statistik 370.  
 Phosphor, Verhalten zu Kupfer 275.  
 — Schutzmittel des Schiffbeschlages 472.  
 — Verhalten zu Zink 501.  
 Pimple copper 392. 394. 417.  
 Polen 443.  
 Poling 391.  
 Pressen des Torfs 85.  
 Prinzmetall 564.  
 Probiren der Kupfererze und Producte 289.  
 — der Kupfererze und Producte auf  
 nassem Wege 305.  
 — der Kupfererze und Producte auf  
 trockenem Wege 290.  
 — der Kupfererze und Producte auf  
 trockenem Wege, Einfluss der frem-  
 den Metalle 304.  
 — der Kupfererze und Producte auf  
 trockenem Wege, Reagentien dazu 292.  
 — der Kupfererze und Producte auf  
 trocken. Wege, Verfahren in: Deutsch-  
 land 294.  
 — der Kupfererze und Producte auf  
 trockenem Wege, Verfahren in Corn-  
 wall 296.  
 — der Kupfererze auf nassem Wege  
 colorimetrisch 313.  
 — der Kupfererze auf nassem Wege,  
 mit Cyankalium, nach Parkes 306.  
 — der Kupfererze auf nassem Wege  
 mit unterchlorigsaurem Natron, vo-  
 lumetrisch nach Brown. 310.  
 — der Kupfererze auf nassem Wege  
 mit demselb., nicht volumetrisch 312.  
 — der Kupfererze, Vergleichung der  
 verschiedenen Methoden 314.  
 — der Zinkerze 504.  
 — " " mit Ammoniak 510.  
 — " " mit doppelt-kohlensaurem  
 Natron 509.  
 — der Zinkerze mit kohlensaurem Am-  
 moniak 510.  
 — der Zinkerze auf nassem Wege 505.  
 — " " mit Schwefelkalium 505.  
 — " " auf trocken. Wege 504.  
 — " " Vergleich der verschie-  
 denen Methoden 511.  
 Pyrometrische Heizkraft 54.

## Q.

Quandel der Holzkohlenmeiler 130.

## R.

- Räume der Kohlenmeiler 130.  
 Reagentien zum Probiren der Kupfererze auf trockenem Wege 292.  
 Reduction, Begriff der 15.  
 — durch Kohlenoxyd 17.  
 — durch Kohlenstoff 16.  
 Reduktionsmittel 15.  
 Refinery slag 390. 391. 394.  
 Regulus 392.  
 Retorte zur Zinkgewinnung 517.  
 Roaster slag 390. 394.  
 — slag, Analyse der 417. 418.  
 Roasting 390.  
 Rösten, Begriff 20.  
 — der Kupfererze zu Agordo in Haufen 374.  
 — der Kupfererze zu Agordo in Stadeln 374.  
 — der Kupfererze in Atvidaberg 331.  
 — „ „ „ Riechelsdorf 357.  
 — „ „ „ Wales 388.  
 — „ „ „ Wales; Theorie 397.  
 — der Zinkblende 542.  
 Röstofen für Zinkerze 525.  
 Roharbeit des Mansfelder Kupferprocesses 357.  
 — des Riechelsdorfer Kupferprocesses 357.  
 — des Waleser Kupferprocesses 389. 403.  
 Roheisen, kupferhaltiges, in Perm 367.  
 Rohkupfer 335.  
 Rohschlacke des Mansfelder Kupferprocesses 348.  
 — des Riechelsdorfer Kupferprocesses 358.  
 — des Waleser Kupferprocesses 403.  
 Rohschmelzen zu Atvidaberg 332.  
 — zu Atvidaberg, Ofen 326.  
 Rohstein, gekörnter, in Wales 406.  
 — gerösteter der Kaafjordhütte 432.  
 — gerösteter, in Wales 403.  
 — in Mansfeld 348.  
 — in Riechelsdorf 360.  
 Rosettenkupfer 338.  
 Rother Fluss 293.  
 Rothmetall 582.  
 Rothzinkerz 504.

## S.

- Saigerung, Begriff 21.  
 Salpeter, Verhalten zu Halbschwefelkupfer 264.  
 Sand zum Formen 244.  
 Sanderz (Kupferschiefer) 345.  
 Sandkohlen 112.  
 — britische, Zusammensetzung der 119.  
 — französische, deutsche, ungarische, Zusammensetzung der 121.

- Sandkohlen, Verkokung der 203.  
 Sandsteine, feuerfeste 244.  
 Scheibenreissen zu Atvidaberg 338.  
 Schieferkopf (Kupferschiefer) 345.  
 Schiffsbeschlag von Bronze 470.  
 — von Kupfer 462.  
 — von Kupfer, Dauer des 465. 467. 473.  
 — von Kupfer, Einfluss des Seewassers darauf 464.  
 — von Kupfer, Einfluss des Schwefelwasserstoffs 464.  
 — von Kupfer, Einfluss fremder Metalle 469.  
 — von Kupfer, Schutz nach Davy 464.  
 Schlacke, Begriff 19.  
 — Blasenräume der 27.  
 — Constitution, chemische 22.  
 — aus Eisenoxyd und Kalk 46.  
 — Farbe der 28.  
 — Farbe der, von Titan, blaue 28.  
 — Farbe der, von Vanadium 29.  
 — glasige Beschaffenheit 25.  
 — der Kaafjordhütten 433.  
 — krystallinische Beschaffenheit der 25.  
 — Schmelzbarkeit der 30.  
 — Schmelzpunkt der, nach Plattner 48.  
 — Silicate als solche 21.  
 — Substitution ihrer Basen 25.  
 — Ursprung ihrer Bestandtheile 21.  
 — Schlämmen der feuerfesten Thone 212.  
 — Schlammgräben zur Aufbereitung der Steinkohle 166.  
 Schlesische Methode der Zinkgewinnung in Deutschland 529.  
 Schmelzbarkeit der Metalle 2.  
 — der Aluminate 44.  
 — der Schlacken 30.  
 — „ „ nach Berthier 32.  
 — „ „ „ Plattner 48.  
 — „ „ „ Sefström 42.  
 Schmelzen als metallurg. Process 19.  
 Schmelztiegel, belgische 230.  
 — von Cornwall 227.  
 — Eigenschaften guter 224.  
 — französische 229.  
 — von Graphit 230.  
 — hessische 229.  
 — aus Kalk 237.  
 — mit Kohlenfutter 236.  
 — Londoner 227.  
 — von Speckstein 234.  
 — von Stourbridge 226.  
 — aus Thon, Beurtheilung der 225.  
 — aus Thon, Herstellung der 224.  
 — aus Thonerde 238.  
 Schmelztiegelformen 234.  
 Schütteln der Kohlenmeiler 130.  
 Schwarzer Fluss 23.  
 Schwarzkupfer 336.  
 — Mansfelder, Analyse 355.  
 — der Kaafjordhütten, Analyse 433.

- Schwarzkupfer, Permsches 366.  
 — Riechelsdorfer 362.  
 Schwarzkupferarbeit zu Atvidaberg 335.  
 — des Mansfelder Processes 353.  
 — in Riechelsdorf 361.  
 Schwarzkupferkönig, von Riechelsdorf 362.  
 Schwarzkupferöfen zu Atvidaberg 329.  
 Schwarzkupferschlacke, Zusammensetzung 353.  
 — Riechelsdorfer 362.  
 Schwefel im Zink 559.  
 — Verhalten zu Zinkoxyd 491.  
 Schwefelblei, Verhalten zu Kupferoxyd 257.  
 Schwefelsaures Blei, Verhalten zu Kupfer 255.  
 — Verhalten zu Halbschwefelkupfer 264.  
 Schwefelsaure Alkalien, Verhalten zu Zink 490.  
 Schwefelzink 495.  
 — Verhalten zu Alkalisalzen 500.  
 — Verhalten zu Bleioxyd 500.  
 — „ bei Erhitzung an der Luft 496.  
 — Verhalten zu Kalk 500.  
 — „ „ Kohlenstoff 498.  
 — „ „ Kohlensäure 499.  
 — „ „ Kupferoxydul 499.  
 — „ „ Manganhypoxyd 500.  
 — „ „ regulin. Metallen 498.  
 — „ „ anderen Schwefelmetallen 496.  
 — Verhalten zu Zinkoxyd 497.  
 Schwiel, Riechelsdorfer 358.  
 Schwitzen der Kohlenmeiler 130.  
 Semilor 564.  
 Sesquisilicate 23.  
 Setzmaschine zur Aufbereitung der Steinkohle 167.  
 Sharp slag 392. 393. 394.  
 Silicate, anderthalbbasische 22.  
 — dreibasische 22.  
 — neutrale 22.  
 — zweibasische 22.  
 Silicium, Verhalten zum Kupfer 277.  
 Singulosilicate 23.  
 Specificsches Gewicht des Holzes 72.  
 — des Kupfers 278.  
 — der Metalle 4.  
 — des Zinks 485.  
 Specif. Gewicht, Verhältniss zum Wassergehalt in Holz 71.  
 Specksteintiegel 234.  
 Speisse, Begriff 20.  
 Spongy regule 395.  
 Spurstein, Mansfelder 351.  
 — Mansfelder, Rösten des 352.  
 Spurschlacke, Analyse der 351.  
 Spurstein, Analyse des 351.  
 — Riechelsdorfer, Analyse des 362.  
 Spurstein, Zusammensetzung des gerösteten 353.  
 Staltacher Torfwerk 86.  
 Steigen des Kupfers in den Formen 340.  
 Sterrometall 582.  
 Sprühkupfer 340.  
 Stein, im Kupferprocess, Begriff 20.  
 — der Kaafjordhütten, Zusammensetzung 433.  
 Steine, feuerfeste 241.  
 Steinkohle, Begriff 97. 108.  
 — bituminöse Englands, Zusammensetzung 116.  
 — bituminöse nichtbritische, Zusammensetzung 117.  
 — nicht backende britische, Zusammensetzung 119.  
 — nicht backende nichtbritische, Zusammensetzung 121.  
 Steinkohlen, sächsische, Zusammensetzung 110.  
 — schwere Metalle darin 124.  
 — in Swansea, Zusammensetzung 113.  
 — Veränderung an der Luft 111.  
 — Verhalten in der Hitze 109.  
 — Ursache des Backens der 109.  
 — Zusammensetzung im Verhältniss zu der anderer Brennstoffe 98.  
 Steinkohlenasche, Zusammensetzung 123.  
 Steinrösten zu Atvidaberg 332.  
 — zu Riechelsdorf 361.  
 Stickstoff, Verhalten zum Kupfer 275.  
 Stourbridgetiegel 226.  
 Streukupfer 340.  
 Sublimation, metallurgische 21.  
 Sumpfgas, Verbrennungswärme des 59.

## T.

- Theorie der Holzverkohlung 148.  
 — der Verkokung 192.  
 Thone, feuerfeste 211.  
 Thonerde und Zinkoxyd 494.  
 Thonerdetiegel 238.  
 Tiegel s. Schmelztiegel.  
 Tiegelzangen 238.  
 Tile copper 395.  
 Titan in den Schlacken 28.  
 Tomback 582.  
 Toughcake 420.  
 Toughning 391.  
 Torf, specifisches Gewicht des 77.  
 — Zusammensetzung des 78. 81.  
 Torfbaggern 83.  
 Torfbildung 76.  
 Torfgewinnung 82.  
 — zu Haspelmoor 88.  
 — zu Montanges 87.  
 — Ostfriesland 82.  
 — Staltach 86.  
 Torfpresen 85.

Torfstechen 82.  
 Torftrockenanstalt, Weber's 95.  
 Torftrockenöfen 92.  
 Torfverkohlung 156.  
 — auf dem Bog of Allen 158.  
 — zu Oberndorf 157.  
 — zu Staltach 158.  
 — mit überhitztem Dampf 159.  
 Torf, Zusammensetzung des 78. 81.  
 Torfasche, Zusammensetzung der 80.  
 Trocknen des Torfs an der Luft 90.  
 — des Torfs durch künstliche Wärme 91.  
 Treiben der Kohlenmeiler 131.  
 Trisilicate 23. 22.

## U.

Uebergares Kupfer 266.  
 Umschmelzen des rohen Zinks 528.  
 Undurchsichtigkeit der Metalle 12.

## V.

Vanadium, als Bestandtheil der Schlacken 29.  
 Verblasenschlacke, Zusammensetzung der, in Mansfeld 442.  
 Verbrennung, vollkommene 54.  
 Verbrennungstemperatur 62.  
 — Berechnung der 63.  
 Verbrennungswärme verschiedener Körper 61.  
 — der Brennstoffe, Bestimmung, nach Berthier 60.  
 — der Holzkohle 58.  
 — des Kohlenoxyds 58.  
 — des Kohlenstoffs 58.  
 — des ölbildenden Gases 60.  
 — des Sumpfgases 59.  
 — des Wasserstoffs 58.  
 Verhüttung der Kupfererze s. Kupfergewinnung.  
 Verhüttung der Zinkerze siehe Zinkgewinnung.  
 Verkokung im Allgemeinen 162.  
 — Aufbereitung der Steinkohlen dazu 165.  
 — Nebenproducte der 203.  
 — Kosten der 205.  
 — der Sandkohlen 203.  
 — der Steinkohlen, Geschichtliches 160.  
 — „ „ in Haufen 173.  
 — „ „ in Meilern 171.  
 — „ „ in offenen Öfen 173.  
 — „ „ in geschlossenen Öfen 177.  
 — der Steinkohlen, Theorie der 162.  
 Verkokungsöfen s. Kokeöfen.  
 Verkohlung des Holzes 129.  
 — des Holzes in Meilern 129.

Percy, Metallurgie. I.

Verkohlung des Holzes in Haufen 135.  
 — des Holzes in Öfen 140.  
 — des Holzes, Theorie der 148.  
 — des Torfs 156.  
 Vorstösse zur Zinkdestillation 519.  
 Vorlagen zur Zinkdestillation 519.

## W.

Wachsthum des Holzes 74.  
 Wärme, Metalle als Leiter der 10.  
 Wärmecapazität der Metalle 12.  
 Wärmeeinheit 56.  
 Wasser, Einwirkung auf Zink 489.  
 Wasserdampf, Verhalten zum Kupfer 259.  
 — Verhalten zum Halbschwefelkupfer 258.  
 Wassergehalt des Holzes 69.  
 — des Holzes, Verhältniss zum specifischen Gewicht 71.  
 Wasserstoff, Verbrennungswärme des 59.  
 Weichheit der Metalle 9.  
 Weisser Fluss 293.  
 Werkzeuge zur Zinkgewinnung in England 524.  
 White metal 390.  
 White metal, Zusammensetzung des 406.  
 White metal slag, Zusammensetzung der 407.  
 Wiesenmoore 77.

## Y.

Yellow metal 582.

## Z.

Zangen zu Schmelztiegeln 238.  
 Zähigkeit der Metalle 9.  
 Zähpolen 443.  
 Zerfressen des Schiffbeschlags aus Kupfer durch Seewasser 462.  
 Ziegel, feuerfeste 441.  
 Ziegel, feuerfeste, Analysen von 442.  
 Ziehbarkeit der Metalle zu Draht 7.  
 Zinkoxyd, Verhalten zu Borsäure 493.  
 — Verhalten zu Bleioxyd 494.  
 — „ „ Cyankalium 494.  
 — „ „ Kieselerde 491.  
 — „ „ kohlensauern Alkalien 493.  
 — Verhalten zu Schwefel 491.  
 — „ „ Schwefelzink 497.  
 — „ „ Thonerde 494.  
 — Reduction des, durch Eisen 491.  
 — Reduction des, durch Kohle 491.  
 — „ „ „ Kohlensäure 491.  
 — Reduction des, durch Wasserstoff 491.  
 — kiesel-saures, Verhalten zu Kohle 491.

Zink, absolute Festigkeit des 485.

— Atomgewicht des 486.

— Ausdehnung des 486.

— Bruch des 484.

— chinesisches 477.

— Dehnbarkeit des 484.

— destillirtes, Umschmelzen des 528.

— Einfluss fremder Metalle darauf 558.

— Farbe des 583.

— Geschichte des 574.

— Krystallform des 483.

— Schmelzpunkt des 486.

— specifisches Gewicht des 485.

— specifische Wärme des 485.

— Verhalten zu Arsenik 501.

— „ „ Bleioxyd 189.

— „ „ Halbschwefelkupf. 261.

— „ „ Kohlensäure 491.

— „ „ Kohlenstoff 501.

— „ „ kohlen sauren Alkalien 490.

— Verhalten zu Phosphor 501.

— „ „ Sauerstoff 486.

— „ „ Säuren 486.

— „ „ schwefelsaur. Alkalien 490.

— Verhalten zu Wasser 489.

Zinkblende 503.

— Rösten der 542.

Zinkerze 502.

Zinklegirungen, Geschichte der 475.

Zingewinnung; belgische Methode 535.

— englische Methode 542.

— Gesteungskosten 555.

— Destillation 549.

— Geschichte der 477. 478. 481.

— kärnthnische Methode 550.

— schlesische Methode (in Deutschland 529).

— schlesische Methode in Deutschland, Verbesserungen, neuere 531.

— schlesische Methode in Deutschland, Gesteungskosten 533.

— schlesische Methode in England, Ausbringen 528.

— neue Verbesserungen 554.

— Vergleichung der verschiedenen Methoden 552.

Zinköfen, belgischer Methode 536.

— englischer Methode 544. 547.

— schlesischer Methode 620.

Zinkoxyd, kiesel saures, reducirt mit Kalk und Kohle 491.

Zinkprobe s. Probiren der Zinkerze.

Zinkrauch 555.

Zinn, Abscheidung des aus den Kupfererzen 426.

— Verhalten zu Halbschwefelkupf. 261.

— Bestandtheil des Zinks 560.

Zubrennen der Holzkohlenmeiler 131.

